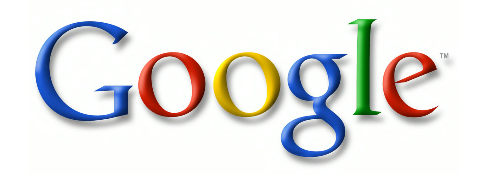


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

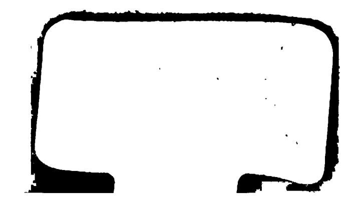

BIOCHEM.
LIBRARY

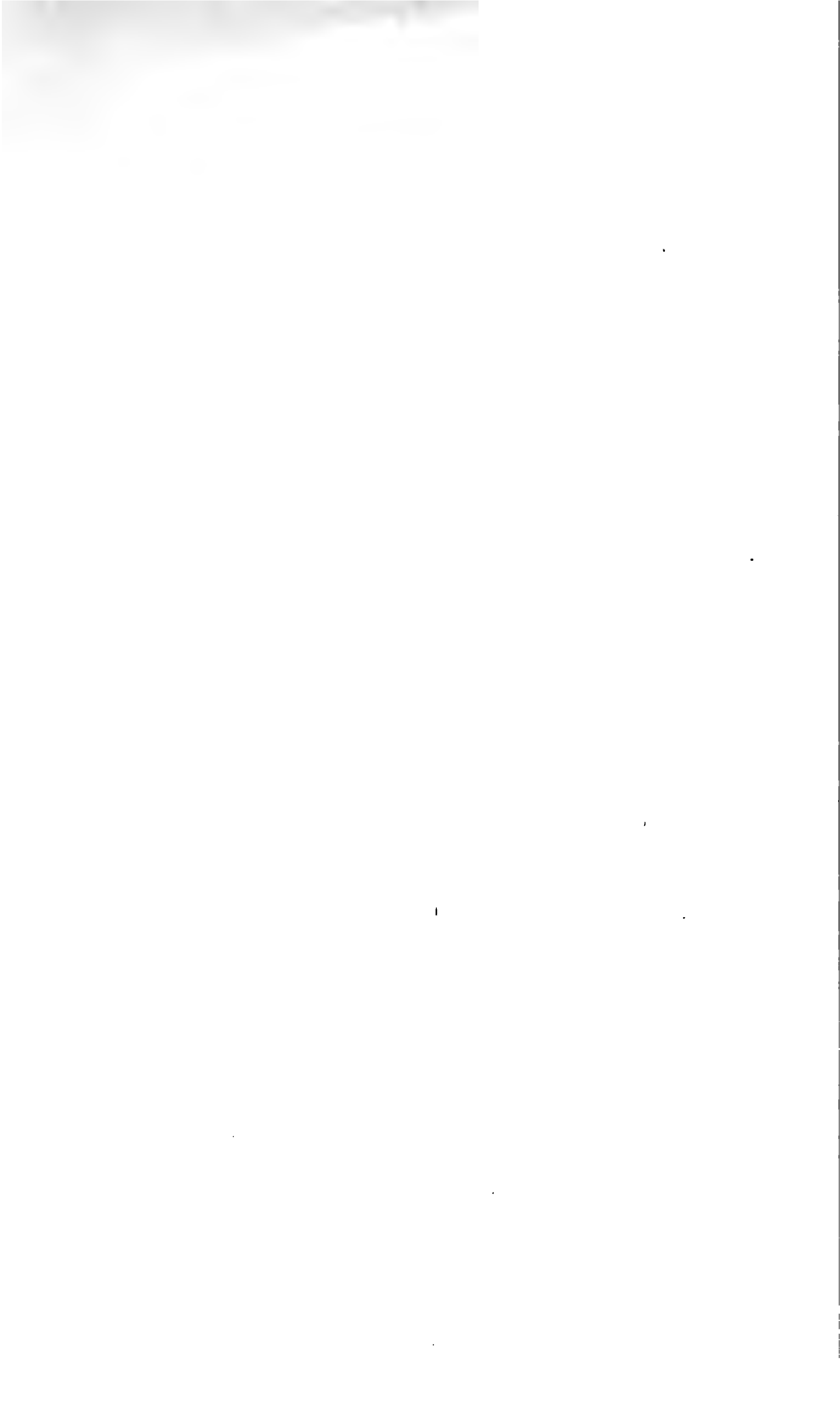


THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band XIII.

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1854.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 89-90
~~CHEMISTRY LIBRARY~~
BIOCHEM. LIBRARY

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

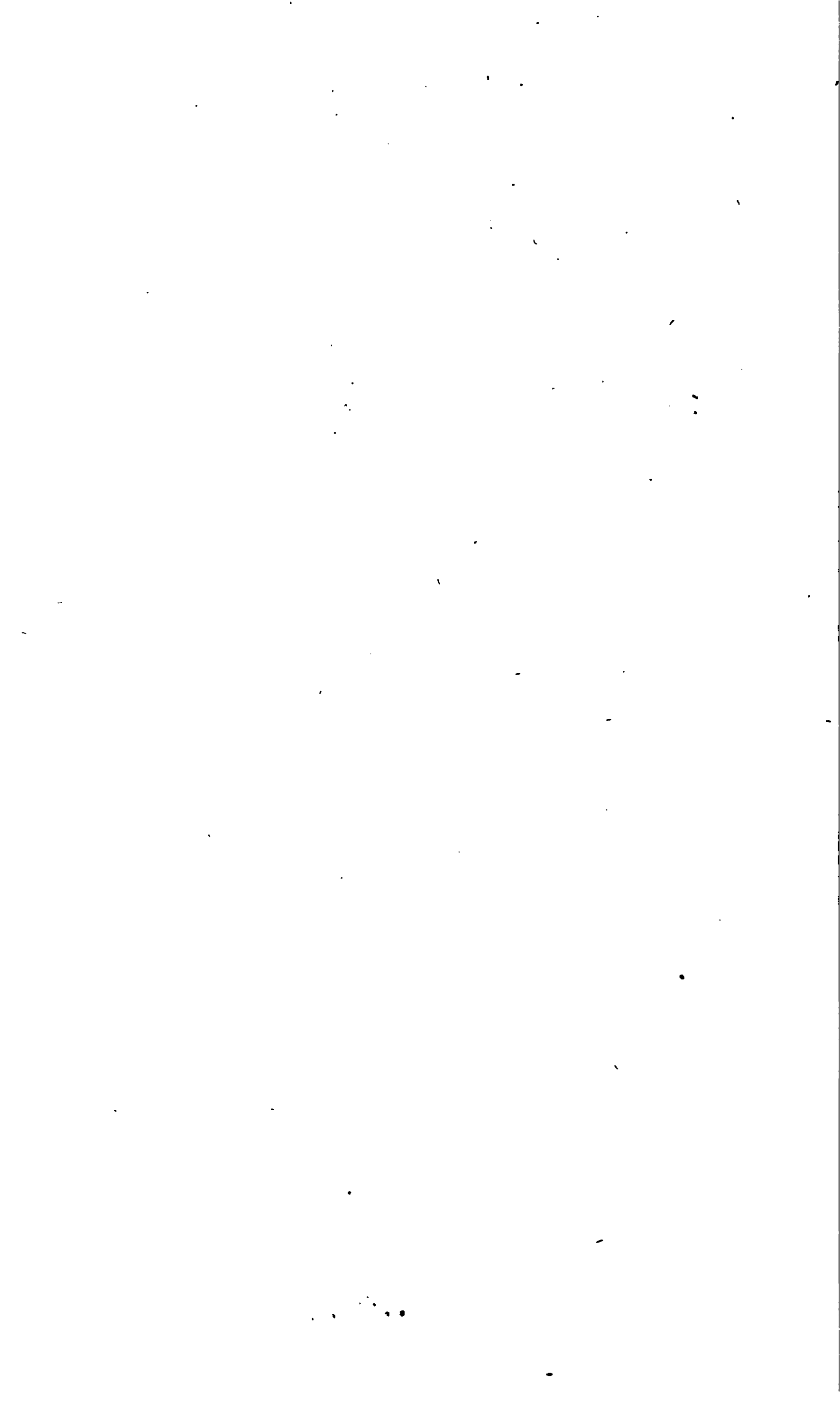
von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Band LXXXIX.

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1854.

M644308



Inhaltsanzeige des LXXXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Arachinsäure;

von Dr. *Gößmann*,
Assistent am chemischen Laboratorium in Göttingen.

Die neue fette Säure, die ich unter dem obigen Namen beschreiben will, ist ein Bestandtheil des durch seine technischen Anwendungen in neuerer Zeit wichtig gewordenen Erdnufsöls. Dieses Oel wird aus den Früchten der Arachis hypogaea L., einer Leguminose, gewonnen. Diese kleine, meist niederliegende Pflanze findet sich wild wachsend in Südamerika, auf den Küsten des südlichen Afrikas und Asiens; sie wird seit Ende des vorigen Jahrhunderts im südlichen Theile von Nordamerika und besonders in Italien, Spanien und dem südlichen Frankreich kultivirt. Brioli, Professor der Botanik zu Novara, scheint sich zuerst für eine gröfsere Verbreitung dieser Pflanze interessirt zu haben; er schrieb 1810 eine besondere Abhandlung über die Vortheile, die die Kultur dieses Gewächses darbiete. Zu derselben Zeit suchten einige Landwirthe in der Gegend von Lyon den Anbau derselben zu heben. Später findet man sie auch in Spanien sehr viel angewendet.

Die Pflanze ist klein, und hat den Character der bohnenartigen Gewächse, sich nur an fremden Gegenständen zu

erheben. Sobald die Fruchtbildung beginnt, zeigt der blüthentragende Stengel eine besondere Neigung, sich in den Boden zu verkriechen. Blüthen, welche nach dem Abblühen nicht unter Erde gelangen, bleiben entweder unfruchtbar, oder die Frucht gelangt nicht zur Reife.

Im Kulturbetrieb besteht demnach die Hauptpflege der Pflanze darin, dafür zu sorgen, dafs alle abgeblühten Stengel mit Erde bedeckt werden. Auf diese Weise bilden sich hohe Erdhaufen über der Pflanze, die dann zur geeigneten Zeit umgearbeitet werden, um die reifen Hülsen zu sammeln. Eine einzige Pflanze soll, auf diese Weise behandelt, eine sehr reichliche Ausbeute liefern, während im wilden Zustand die Pflanze nur 5 bis 6 Hülsen producirt. Die Hülsen sind ein bis anderthalb Zoll lang, ein- bis dreisamig (meist zweisamig), haben eine schmutziggelbe, lederartige, höckerige, mit Längserhöhungen versehene Schale. Die Form derselben wird durch die Zahl der Früchte bedingt. Die Frucht ist länglichrund, aufsen mit einer sehr dünnen, feinaderigen, runzeligen, braunen Haut umgeben; im Innern sind sie weifs, ähnlich unsern weifsen Bohnen, an die auch der Geschmack, wenn man von dem durch den grofsen Oelgehalt dieser Frucht bedingten Beigeschmack absieht, sehr stark erinnert. Geröstet steht sie der gerösteten Mandel im Wohlgeschmack sehr nahe, die sie denn auch, besonders in den südlichen Theilen von Nordamerika, als sehr beliebtes Surrogat ersetzt. In Spanien mischt man das Mehl der gerösteten Frucht der Cacao zu, oder gebraucht dasselbe häufig direct als Ersatzmittel. Der Oelgehalt beträgt nach Dubuc *) gegen 50 pC. Das Oel der gerösteten Frucht ist wenig gefärbt, von angenehmem Geschmack, und kann defshalb in den meisten Fällen das Olivenöl ersetzen, doch soll es leichter ranzig

*) Journal de Pharmacie VIII.

werden. Es brennt mit heller Flamme, bildet mit Alkalien eine vortreffliche Seife, mischt sich sehr gut mit ätherischen Oelen, und bei 3° + C. scheidet sich aus ihm ein festes stearinartiges Fett ab; bei 3 bis 4° — C. wird es weich, und bei 7° — C. erstarrt es vollständig.

Alexandre und Cadet *) lenkten besonders in Frankreich die Aufmerksamkeit auf die vorzüglichen Eigenschaften dieses Oels in der Seifenfabrikation. Es liefert eine feste, weifse, geruchlose Seife. Seit einigen Jahren hat es zu diesem Zweck als besonders geschätztes Material auch eine allgemeinere Verbreitung und Anwendung in Deutschland gefunden. Es kommt in den deutschen Handel über England aus Ostindien in besonders guter Qualität, zuweilen jedoch in geringern Sorten aus Afrika.

Eine gröfsere Quantität ächten und ganz frischen Erdnufsöls, welches Prof. Köhler der Gefälligkeit des Herrn F. Victor in Hamburg verdankte, gab Veranlassung, dasselbe einer nähern chemischen Untersuchung zu unterwerfen, die ich, anfangs in Gemeinschaft mit Hrn. Faltin, unternahm und aus der ich, obgleich sie noch nicht vollendet ist, vorläufig die Thatsachen mittheilen will, die ich in Betreff der neuen Säure, die den einen Bestandtheil dieses Oels ausmacht, ausgemittelt habe.

Wie gewöhnlich begann ich damit, das Oel mit starker Natronlauge zu verseifen. Die Verseifung erforderte ein längeres Kochen und stärkere Natronlauge, als die meisten übrigen fetten Oele. Die schöne, ganz weifse, geruchlose Seife zersetzte ich mit Salzsäure, und befreite die abgeschiedenen Fettsäuren durch mehrmaliges Umschmelzen mit reinem Wasser von anhängender Salzsäure und Salzen.

---

*) Journal de Pharm. I, Jan. 1815.

Da ich zunächst auf diese festen und aus Alkohol leichter krystallisirbaren Säuren Rücksicht nehmen wollte, so macerirte ich die Masse mit dem 5- bis 6fachen Volumen kalten Alkohols, filtrirte den ungelösten Theil ab und befreite ihn durch Pressen möglichst von anhängenden flüssigen Fettsäuren. Die so erhaltene Masse wurde nun in dem zwanzigfachen Gewichte siedenden Alkohols aufgelöst, aus dem sich beim Erkalten eine der Stearinsäure ähnliche fette Säure in krystallisirten Blättchen ausschied. Nach dem Auspressen und Trocknen zeigte sich ihr Schmelzpunkt bei 65°,5. Nach nochmaligem Umkrystalliren war ihr Schmelzpunkt auf 69°,5 gestiegen, und durch ein viermaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhielt ich sie endlich von dem constanten Schmelzpunkte zwischen 74°,5 und 75°. Beim Schmelzen hatte diese Säure immer noch einen schwachen grünlichen Schein, der aber entfernt wurde durch Lösen in mäfsig warmem Aether, wobei ein grünlicher, harzartiger Stoff zurückblieb.

Die auf diese Weise erhaltene Quantität war wohl hinreichend zu einigen Verbrennungsanalysen, reichte jedoch nicht zu einer sichern Feststellung ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften hin.

Da nun bei dem Umkrystallisiren in den Mutterlaugen sehr viel von dieser Säure zurückgeblieben seyn mufste, so sammelte ich sämmtliche Mutterlauge und vereinigte sie mit sämmtlichen festen Fettsäuren, welche sich aus dem zur ersten Behandlung der gesammten fetten Säuren des Erdnufsöls verwandten Alkohol nachträglich noch ausgeschieden hatten, und schlug den von Heintz empfohlenen Weg der partiellen Fällung ein, mit Modificationen, die durch die Natur des Fettes, sowie der sich gestellten Fragen vorgeschrieben wurden.

Bei meiner Untersuchung über die Natur des Fettes der Canthariden *) hatte ich mich von der Zweckmäſsigkeit der Methode, durch Krystallisation des Bleisalzes aus saurer essigsaurer Lösung die festern Fettsäuren von den leicht flüssigern zu trennen, überzeugt. Ich wandte deſshalb zunächst auch hier dieses Verfahren zur Trennung an. Das oben erwähnte Gemische fetter Säuren löste ich in der hinreichenden Menge Alkohol und erhitzte bis beinahe zum Sieden, versetzte hierauf die Flüssigkeit mit so viel reiner Essigsäure, daſs beim Zusatz einer alkoholischen Bleizuckerlösung im Ueberschuſs kein Niederschlag entstand, oder der entstehende Niederschlag in der Siedehitze sich wieder vollständig löste. Nachdem sich nach achtundvierzigstündigem Stehen nichts mehr ausschied, wurden die vollkommen farblosen Krystalle gesammelt und mit Alkohol mehrmals abgespült. Ich zerlegte hierauf das Bleisalz mit Alkohol und Salzsäure, filtrirte das Chlorblei ab, verdampfte einen Theil des Alkohols, zersetzte durch Kochen mit Natronlauge den in reichlicher Menge entstandenen Fettsäure-Aether, verdünnte mit Wasser, verdunstete den Alkohol vollständig und zersetzte nun die Natronseife wieder mit Salzsäure.

Die aus saurer essigsaurer, alkoholischer Lösung selbst bei einem Ueberschuſs von essigsaurem Blei nicht auskrystallisirenden fettsauren Bleisalze fällte ich mit Ammoniak vollständig aus, und stellte das auf diese Weise erhaltene Bleisalz mit Aether übergossen in einem wohl verschlossenen Glase zur spätern Untersuchung zurück.

Nachdem die aus der Natronseife abgeschiedenen Säuren mehrmals in Wasser umgeschmolzen waren, löste ich sie wieder in dem fünfzehn- bis sechszehnfachen Gewichte Alkohols;

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 317.

d. h. in soviel, dafs sich beim Erkalten bis auf 25° C. nichts ausschied, und fällte in der Hitze mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ der Fettsäure entsprechenden Menge essigsaurer Magnesia in Alkohol gelöst, aus; filtrirte noch warm den entstandenen Niederschlag ab und wiederholte diese Operation noch zweimal; sammelte den Niederschlag jedesmal für sich und versetzte hierauf die noch immer warme Lösung mit überschüssiger alkoholischer Lösung von essigsaurer Magnesia, und liefs das Gemisch vierundzwanzig Stunden stehen. Hierauf sammelte ich den Niederschlag und fällte den Rest der Fettsäuren durch essigsaure Magnesia und Ammoniak. Die Schmelzpunkte der abgeschiedenen Säuren der einzelnen Fällungen lagen nach der Reihenfolge, in der sie vorgenommen, bei 59°; 53°,5; 55° und 50°, und bei der letzten wieder bei 59° C. Es stimmen diese Beobachtungen im Wesentlichen mit denen von Heintz überein, d. h. die Verbindungen schwer schmelzbarer Fettsäuren haben stets einen Schmelzpunkt, der weit unter der normalen Mitte, ja bei gewissen relativen Gewichtsverhältnissen weit unter dem Schmelzpunkt der leichter schmelzbaren Säure der Verbindung liegt. Doch steht diefs Verhältnifs nicht vereinzelt in der organischen Chemie, es hat seine Analogieen auch in der anorganischen Chemie bei den Legirungen.

Gestützt auf die Ansicht, dafs in diesem Falle, wie bei den fractionirten Destillationen etc., stets die ersten und letzten Glieder der Behandlung verhältnifsmäfsig die reinsten Producte seyn werden, die Zwischenglieder dagegen mehr oder weniger Gemische seyn müssen, besonders bei Stoffen, die, wie die Fettsäuren, in ihren allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sich so nahe stehen, behandelte ich zunächst das erste Product der Fällung.

Ich löste dasselbe in der 15fachen Menge eines Gemisches von 3 Theilen absoluten Alkohols und 1 Theil 80 procentigen;

filtrirte noch vor dem vollständigen Erkalten nach einigen Stunden die in reichlicher Menge in schönen, glänzenden Blättchen abgeschiedene Fettsäure ab, und liefs die Mutterlauge hiervon noch längere Zeit stehen. Es schied sich nur noch wenig Säure aus, und diese trug alle Charactere eines Gemenges an sich. Die seidenglänzenden Fettsäurekrystalle zeigten schon nach einem drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den constanten Schmelzpunkt bei 74°,5 bis 75° C. Sämmtliche Mutterlaugen hiervon vereinigte ich mit dem ersten Krystallisationsproduct, welches ich aus der zweiten und dritten Fällung erhalten.

Ich hatte nämlich diese beiden Zwischenglieder der partiellen Fällung, die sich, wie ihre nahe liegenden Schmelzpunkte zeigten, in ihrer Zusammensetzung sehr nahe stehen mufsten, und nicht unbedeutende Mengen der aus der ersten Fällung erhaltenen Säure enthalten konnten, vereint, in dem 12- bis 15fachen Alkohol gelöst und einmal umkrystallisirt. Die so erhaltene Krystallmasse vereinigte ich also mit obigen Mutterlaugen, setzte hinreichende Mengen Alkohol hinzu und fällte ungefähr den dritten Theil der in Lösung befindlichen Fettsäure aus, hierauf den Rest mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak. — Die Säure der ersten Fällung, deren Schmelzpunkt so auffallend niedrig war, nämlich bei 53° C. lag, wurde in vielem kochendem Alkohol gelöst, und nach einigen Stunden aus der noch nicht ganz erkalteten Lösung die abgeschiedene Fettsäure, wie bei der früheren zweiten Portion, abfiltrirt. — Aus der Mutterlauge schied sich erst nach dem Erkalten bis zu 0° ein anderes Säuregemisch aus, dessen Schmelzpunkt bei 56° C. lag.

Die in der Wärme noch abfiltrirten Krystalle schmolzen bei 69°,5 C., und nahmen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ebenfalls den constanten Schmelzpunkt der früher gewonnenen reinen Säure an.

Die auf diese Weise erhaltenen Säureportionen untersuchte ich nun zunächst auf ihre chemische Constitution, da sie mir hinreichten, die wichtigsten Thatsachen in dieser Beziehung festzustellen. Diese Säure scheint mir in dem Erdnußöl in nicht unbedeutender Quantität enthalten zu seyn, auch hoffe ich aus derselben Fettmasse noch größere Mengen darstellen zu können.

Die Säure krystallisirt in sehr kleinen glänzenden Blättchen, nimmt beim Pressen Perlmutterglanz an, schmilzt bei 75° C., erstarrt bei 73°,5 mit strahligem Gefüge und wird beim Aufbewahren weiß porzellanartig. Sie löst sich im gereinigten Zustand nur höchst unbedeutend in gewöhnlichem kaltem Alkohol, schwer in kaltem absolutem, leicht in heißem, sehr leicht in Aether. Das äußere Ansehen ließ mich anfangs vermuthen, daß ich es mit einer Modification der reinen Stearinsäure zu thun habe, worin mich die Angaben von Löwig *), daß die Stearinsäure zwischen 70 bis 75° schmelze, und die neueren Untersuchungen Duffy's **), wonach die Schmelzpunkte der fetten Säuren unter geeigneten Umständen variiren können, bestärkten, doch wurde diese Vermuthung durch meine Analysen gänzlich widerlegt. Ich führte eine Reihe von Analysen aus, die in ihren Resultaten keine andere Zusammensetzung anzunehmen zuließen, als ich der neuen Säure zu Grunde legte.

0,3222 Säure lieferte 0,376 Wasser und 0,9078 Kohlensäure.

0,3865 Säure lieferte 1,089 Kohlensäure und 0,450 Wasser.

0,4315 Säure lieferte 1,2155 Kohlensäure und 0,494 Wasser.

0,3595 Säure lieferte 0,415 Wasser.

---

*) D. Chem. der organischen Verbindungen S. 190.

**) Compt. rend. T. XXXV, p. 284 bis 286.

	I.	II.	III.	IV.	berechnet
C	76,84	76,84	76,82	—	76,92
H	12,96	12,93	12,72	12,82	12,82.

Berechnet nach den Formeln :

	$C^{38}H^{38}O^{4}$	$C^{40}H^{40}O^{4}$	$C^{36}H^{36}O^{4}$ (Stearinsäure.)
C	76,51	76,92	76,06
H	12,75	12,82	12,68
O	10,74	10,26	11,26.

Wie die Vergleichung mit diesen zunächst zu berücksichtigenden Formeln ergiebt, konnte ich der neuen Säure mit Sicherheit die Formel :

$$C^{40}H^{40}O^{4} = \dot{H} + C^{40}H^{39}O^{3}$$

zu Grunde legen. Obgleich der Kohlenstoff etwas niedriger ausgefallen ist, so ist doch kein Zweifel mehr, dafs die angeführte Formel die richtige ist, da ja der Kohlenstoff stets etwas niedriger ausfällt.

Um mich noch mehr von der Richtigkeit meiner Ansicht zu überzeugen, stellte ich den Aether dar. Zu diesem Zwecke löste ich einen Theil der reinen Säure in einer hinreichenden Menge 90procentigen Alkohol und leitete so lang Salzsäure ein, bis der Alkohol nichts mehr absorbirte. Die Lösung wurde während dieser Operation stets auf 80 bis 90° C. erhalten. Um die Aetherification möglichst vollständig zu bewirken, erhielt ich das Gemisch noch zwölf Stunden in einer mäfsigen Temperatur, und erhitzte vor dem Ausscheiden nochmals zum Sieden. Hierauf schied ich den Aether mit wenig Wasser aus und unterwarf ihn folgender Reinigung. Ich wusch ihn mit Wasser ab, löste ihn in Alkohol, erhitzte die Lösung, setzte eine verdünnte wässerige Lösung von kohlensaurem Natron bis zur entschiedenen alkalischen Reaction hinzu, kochte und schied ihn wieder aus. Diese Operation wurde

nochmals wiederholt. Hierauf löste ich ihn nochmals in Alkohol und schied ihn mit wenig Wasser nur aus, um etwa anhängendes Natronsalz zu entfernen, und verjagte durch Erhitzen mit Wasser den Alkohol, trocknete den Aether durch längeres, gelindes Erhitzen, und bewahrte ihn schliefslich über Chlorcalcinm auf. So gereinigt stellte er eine durchscheinende, krystallinische Masse dar, die nicht spröde, sondern eher etwas zähe war; auf dem Bruch zeigte er eine blätterige Textur, schmolz bei 52°,5 C. und erstarrte bei 51° schön durchsichtig.

Die Analysen gaben folgendes Resultat :

0,283 Aether lieferten 0,8025 C̈ und 0,329 Wasser.

0,283 Aether lieferten 0,8020 Kohlensäure und 0,331 Wasser.

	I.	II.	berechnet
C	77,33	77,3	77,64
H	12,92	12,99	12,94.

Den Mangel des Kohlenstoffs suchte ich in einer Beimischung von freier Säure, arbeitete defshalb den Aether um und analysirte.

Die Analye ergab nun :

0,4175 Aether lieferte 1,188 Kohlensäure und 0,484 Wasser.

		berechnet
C	77,60	77,64
H	12,88	12,94.

Dieser Aether schmolz 2°,5 niedriger und war, wie die Analyse ergab, reiner.

Die Behandlung des Aethers mit kohlensaurem Natron ist nothwendig, um alle freie Säure zu entfernen, doch scheint sie auch einen nicht unbedeutenden Verlust an gebildetem Aether herbeizuführen; diese Beobachtung fand ich auch von Redtenbacher bei der Darstellung des Stearin- und Margarinsäureäthers bestätigt.

Die Analysen der Säure und des Aethers führen wohl zu keiner andern Formel als :

$$C^{40}H^{40}O^4 \text{ und } C^{44}H^{44}O^4 = C^{40}H^{39}O^3 + C^4H^5O.$$

Ich halte daher die Eigenthümlichkeit dieser Säure für bewiesen und den Namen Arachinsäure für gerechtfertigt. Allem Anschein nach ist sie identisch mit einer fetten Säure, deren Anwesenheit Prof. Heintz neuerlich in der Butter wahrscheinlich gemacht und für die er den Namen Butinsäure vorgeschlagen hat. Die arachinsauren Salze, mit deren Studium ich jetzt beschäftigt bin, werde ich später beschreiben.

Ueber die Darstellung krystallisirter Mineralien auf nassem Wege nach einer allgemein anwendbaren Krystallisationsmethode, unter Berücksichtigung der Verhältnisse in der Natur;

von *A. Drevermann.*

Erste Abhandlung.

Es läfst sich die Frage aufwerfen, ob jeder feste, homogene Körper fähig ist, eine ihm eigenthümliche Krystallgestalt anzunehmen. Die Bejahung dieser Frage wird wahrscheinlich, wenn man bedenkt, dafs täglich neue oder schon bekannte Stoffe in Krystallgestalt dargestellt oder in der Natur fertig gebildet aufgefunden werden. Frankenheim*) geht noch weiter, indem er in einer gröfseren Abhandlung über Krystallisation und Amorphie zu beweisen sucht, dafs die Eigenschaften, welche für den bisher angenommenen

*) Journ. f. pract. Chem. LIV, 430.

amorphen Zustand als characteristisch gelten, recht gut mit der mikro- oder kryptokrystallinischen Form der Theilchen solcher Körper vereinbar seyen, ja, er hält sogar den festen Aggregatzustand überhaupt ohne Krystallform der Molekule für undenkbar. Wenn man ersteres auch gelten lassen wollte, so kann man doch gegen die Annahme der unbedingten Nothwendigkeit der krystallinischen Textur bei festem Aggregatzustande erhebliche Einwendungen machen.

Es folgt eigentlich schon aus der gesetzmäfsigen, polyëdrischen Form der Krystalle und ist übereinstimmend damit durch viele Beobachtungen namentlich von Frankenheim*) selbst bewiesen, dafs beim Wachsen eines Krystalls die sich abscheidenden Theilchen nach bestimmten, durch die jedesmalige Form bedingten Richtungen an einander gelagert werden. Verschieden von dieser Krystallkraft, welche nur zwischen den Theilchen von gleicher oder nahe gleicher Form stattfindet, ist die chemische Anziehung, welche vorzüglich zwischen den Theilchen sehr heterogener Körper thätig ist. Wenn das Molekul einer chemischen Verbindung selbst eine regelmäfsige Form besitzen soll, so ist es hiernach nothwendig, dafs sich ihre constituirenden Bestandtheile nach der Richtung der chemischen und der Krystallkraft neben einander legen. Alle Beobachtungen ergeben übereinstimmend, dafs die letztere nur dann in Wirksamkeit treten kann, wenn die Molekule eines Körpers ganz allmälig aus dem tropfbar oder elastisch flüssigen Zustande in den festen übergehen. Die Vereinigung unter dem Einflufs der chemischen Verwandtschaft ist nicht an einen so langsam erfolgenden Act gebunden, dieselbe erfolgt im Gegentheil meistens rasch und stürmisch. Ist das Product einer solchen energischen Action fest, so werden in den meisten Fällen die Bestandtheile

*) Pogg. Ann. XXXVII, 516.

nicht nach der Richtung ihrer Krystallanziehung zusammen gelagert seyn und dieselben können daher auch keine regelmäfsige Form besitzen, d. h. sie werden amorph seyn. Auf ähnliche Weise läfst sich der amorphe Zustand der Theilchen einer Verbindung erklären, wenn diese durch Abkühlung plötzlich aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeführt werden.

Solche amorphen Verbindungen scheinen fast jedesmal zu entstehen, wenn durch Vermischung zweier Lösungen plötzlich sehr schwer lösliche Niederschläge erzeugt werden; wenigstens gelang es Ehrenberg*), Link**), Mitscherlich***), Harting †), Marchand ††) und Frankenheim †††) nicht, an derartigen Niederschlägen bei den stärksten mikroscopischen Vergröfserungen krystallinische Textur wahrzunehmen.

Die Eigenschaften dieser amorphen Präcipitate weichen mehr oder weniger von denen derselben Verbindung ab, wenn diese noch im krystallisirten Zustande bekannt ist. In letzterem sind sie weniger löslich in den verschiedenartigsten Mitteln, sie widerstehen einer chemischen Einwirkung weit mehr und besitzen ein anderes specifisches Gewicht. Auf diese Weise unterscheiden sich fast sämmtliche krystallisirte Mineralien von den künstlich erzeugten Niederschlägen derselben Zusammensetzung. Werden die Unterschiede derselben Verbindung in dem amorphen und krystallinischem Zu-

---

*) Pogg. Ann. XXXIX, 101.

**) Ebendaselbst XLVI, 258.

***) Ebendaselbst XLIX, 405.

†) Bull. de sc. phys. et nat. en Neerlande 1840, 257; Berz. Jahresbr. XXII, 33.

††) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 460.

†††) Ebendaselbst LIV, 430.

giebt einen ganz beachtenswerthen Fingerzeig für die Erklärung des Vorganges bei der Metamorphose ganzer Gebirgsglieder, namentlich des metamorphischen Kalkes und des Dolomits. Wenn durch ein Experiment nachgewiesen würde, dafs eine solche Umlagerung der Theilchen unter dem Einflusse des reinen oder kohlensäurehaltigen Wassers in einem festen Gestein möglich wäre, so würde gegen die Annahme eines gleichen Vorganges in der Natur um so weniger zu erinnern seyn, als der dichte Kalkstein von atmosphärischen Niederschlägen durchdrungen werden kann *) und durchdrungen wird. Aufserdem hat G. Bischof **) in ganz umfassenden Erörterungen nachgewiesen, dafs die einzige noch mögliche Annahme einer plutonischen Metamorphose nicht wahrscheinlich ist.

Nach dem Bisherigen lassen sich drei Bedingungen angeben, welche bei der Bildung gröfserer Krystall-Individuen erfüllt seyn müssen.

1) Die Theilchen des Körpers müssen aus dem tropfbaren oder elastisch flüssigen Zustande in den festen so allmälig übergehen, dafs sie der Richtung der Krystallanziehung folgen können.

2) Die sich abscheidenden Molekule müssen mit denen des in der Bildung begriffenen Krystalls gleiche oder wenigstens nahe übereinstimmende Form haben.

3) An einem und demselben Orte müssen auf diese Weise nach und nach sehr viele Theilchen zur Abscheidung kommen.

Man kann einen festen Körper durch Anwendung von Hitze und durch ein Lösungsmittel in den flüssigen Zustand versetzen, und hiernach unterscheidet man die Krystallisations-

---

*) Bischof, Lehrb. der chem. u. phys. Geol. I, 241.

**) Ebendaselbst II, Kap. 13 u. 15.

methoden in die auf trockenem und auf nassem Wege. Seitdem man in neuester Zeit die verschiedenen Methoden auf mannigfache Weise combinirt und variirt hat, kann diese Bezeichnung nicht mehr als streng unterscheidend betrachtet werden. Die vier gebräuchlichsten Arten der Krystallisation sind die durch Sublimiren, durch Erkalten geschmolzener Massen oder heifs gesättigter Lösungen, und durch Verdunsten. Aufser diesen giebt es noch eine fünfte, welche seltener zur Erzeugung von Krystallen, aber ungemein häufig zur Darstellung unkrystallinischer Niederschläge angewandt wird. Sie besteht darin, dafs man einem Körper das Lösungsmittel entzieht, indem man einen anderen Stoff zusetzt, der eine gröfsere Verwandtschaft zu demselben besitzt. Der Art sind die Fällungen aus wässeriger Lösung durch Alkohol, aus Alkohol durch Wasser oder Aether u. s. w., oder wenn man eine saure Lösung durch Alkali, oder umgekehrt eine alkalische durch Säure neutralisirt etc. etc. Man würde nach dieser Verfahrungsweise ohne allen Zweifel Krystalle erhalten, wenn man den oben angegebenen Bedingungen der Krystallisation Genüge leistete. Ich werde weiter unten zeigen, dafs es einen in der Allgemeinheit seiner Anwendung noch weit über die hier begriffenen Fälle hinausgehenden Procefs giebt, vermittelst welches man diesen Zweck erreichen kann.

Ordnet man die bekannten krystallisirten Körper nach der abnehmenden Löslichkeit in Wasser, so gelangt man durch fast stetige Uebergänge zu einer Reihe, deren letzte Glieder man gewöhnlich als unlöslich zu bezeichnen pflegt. Vergleicht man die einzelnen Glieder derselben in ihren Darstellungsweisen, so bemerkt man gleich, dafs die auf den Gyps folgenden Körper (löslich in 460 Theilen kalten Wassers) weder durch Abkühlen oder Verdunsten gesättigter wässeriger Lösungen erhalten worden sind. Der Grund davon ist leicht einzusehen. Es wäre bei Anwendung der Verdunstungs-

methode nöthig gewesen, ganz bedeutende Mengen Wasser zu verdampfen, um einen erheblichen Rückstand zu bekommen, und da dieser an sehr vielen Punkten zur Abscheidung gelangen mufste, so war es voraussichtlich fast unmöglich, auf diese Weise gröfsere Krystalle der schwerlöslichen Körper darzustellen, und diefs hat wahrscheinlich die Chemiker abgehalten, auch nur den Versuch zu machen. Sind solche Körper, welche meistens auch von andern Lösungsmitteln ohne Zersetzung nicht aufgenommen werden, überhaupt in Krystallform künstlich dargestellt, so hat man sie durch Sublimiren oder viel häufiger durch langsames Erkalten geschmolzener Massen erhalten. Im Mineralreiche sind die sehr schwerlöslichen Stoffe die bei weitem am meisten vorkommenden, und wenn man zuweilen leichtlösliche, wie Salmiak, Eisenvitriol, Alaun, Salpeter etc. findet, so haben diese ihr Ent- und Bestehen nur vergleichungsweise abnormen Bildungs- und Lagerungsverhältnissen zu danken.

Es war natürlich, dafs diese Erfahrungen über die Entstehung von schwerlöslichen Krystallen auf die Geologie, deren Theorieen überhaupt von der jeweiligen Entwicklung der Physik und Chemie abhängig sind, einen entschiedenen Einflufs hatten. Die Geologie (Geogenie) beschäftigt sich zwar mit der Entstehung der Erdrinde und der sie zusammensetzenden Gesteine, da diese aber aus einzelnen oder meistens aus Aggregaten mehrerer Mineralspecies bestehen, so hat sie zunächst die Entstehung dieser nachzuweisen. Entsprechend den Darstellungen auf nassem und trockenem Wege wurden gleich mit dem Beginne der systematischen geologischen Forschungen von Werner und Hutton zwei Theorieen, die neptunische und die plutonische, über die Entstehung der Erdrinde aufgestellt, welche beide auf der voreiligen Generalisirung sehr beschränkter Beobachtungen beruhend, anfangs ihre Ausschliefslichkeit in Anspruch nahmen. Nach

langen Kämpfen einigte man sich dahin, jede dieser Theorieen für gewisse Gebirgsglieder gelten zu lassen. Demnach hält man noch jetzt die geschichteten, Versteinerungen führenden Gebirgsarten für unzweifelhafte Absätze aus Wasser, während man den gegenwärtig noch von Vulkanen gebildeten oder doch mit erloschenen Vulkanen in genauestem Zusammenhang stehenden Gesteinen, wie Lava, Bimstein, Obsidian, Basalt, Dolerit, Phonolith etc. eine pyrogene Entstehungsweise zuschreibt. Von dieser Erklärung zunächst nicht betroffen sind die älteren, krystallinischen Gesteine, wie Gneifs, Granit, Syenit, Diorit, Melaphyr, Felsitporphyr u. a. Diese Felsarten stehen zwar durch ihre jüngeren Glieder einigermafsen im Zusammenhange mit den oben genannten vulkanischen Bildungen, andererseits bieten sie aber auch durch Glimmer-, Talk-, Chlorit- und die versteinerungsleeren Schiefer ganz allmälige Uebergänge zu entschieden sedimentären Formationen dar. Hier war es nun, wo die oben erwähnten Erfahrungen über die Darstellung von Krystallen schwerlöslicher Körper und die Analogie mit den vulkanischen Bildungen die Entscheidung zu Gunsten einer pyrogenen Erklärungsweise lenkten. Dieselbe wurde fast ohne Widerstand und ganz allgemein angenommen, als man durch die Entdeckung der inneren Erdwärme im Einklang mit den Ergebnissen der Astronomie und Paläontologie dazu genöthigt wurde, der Erde als Ganzes einen feurig-flüssigen Ursprung zu vindiciren. Auf dieser Basis wurde nun von Alexander von Humboldt, Leopold von Buch, El. de Beaumont ein System der Geologie begründet, welches durch die grofsartige Weise seiner Entwicklung überall angenommen, noch jetzt ziemlich allgemein Geltung besitzt.

Die fast widerspruchlose Annahme dieses Systems hat der weiteren Entwicklung der Geologie ein eigenthümliches Gepräge aufgedrückt. Da man die Theorie als über allen

Zweifel erhaben annahm, bemühte man sich durch Erweiterung der geognostischen Beobachtungen, das relative Zeitalter und den petrographischen Bestand der plutonischen und vulkanischen sowohl als der sedimentären Gesteine festzustellen, und man mufs anerkennen, dafs in dieser Beziehung Grofsartiges geleistet wurde. Indem man aber vergafs, dafs die sorgfältigsten geognostischen Forschungen für sich eben so wenig im Stande sind, eine wahre Geologie zu begründen, als aus der reinen Anatomie die Physiologie abgeleitet werden kann, versäumte man es, der plutonischen Theorie diejenige experimentelle Begründung zu geben, deren sie so sehr bedurfte. Die Nachfolger jener grofsen Forscher, welche die weitere Ausbildung der von diesen in ihren Grundzügen entwickelten plutonischen Theorie übernahmen, erhoben dieselbe zu einem förmlichen Dogma; sie liefsen bei Entstehung und Anbildung verschiedener Felsarten fabelhafte Temperaturgrade wirken, sie zogen den Druck zu ihren Hypothesen hinzu und vindicirten demselben die Eigenschaft, das chemische Verhalten der Körper zu einander umzukehren; sie liefsen Körper durch Hitze destilliren, die man im Laboratorium als feuerbeständig kannte, während leichtflüchtige daneben wie durch Zauber gebannt zurückblieben, ja, sie kamen endlich dahin, sich gegen jede Kritik von Seiten der experimentellen Wissenschaften zu verwahren, weil die Natur mit Quantitäten und Qualitäten operire, die mit den beschränkten menschlichen Mitteln nicht zu vergleichen seyen. Diese Schule der Ultraplutonisten vergafs vollständig, dafs ein solches Verfahren der echten Naturforschung völlig fremd ist, dafs solche auf blofsen Phantasiegebilden beruhenden Theorieen keinen gröfseren Werth haben, als die kosmogenischen Speculationen der alten Völker, ihrer Dichter und Philosophen, und höchstens interessante Beispiele dafür abgeben, wohin man gelangt, wenn

man die blofse Speculation zur Führerin bei naturwissenschaftlichen Forschungen erwählt.

Die Chemie, welche ihrer Natur nach vor allen anderen Wissenschaften dazu berufen ist, die Fragen zu entscheiden, hatte unterdessen nach langem Widerstande durchgesetzt, dafs in der Mineralogie die chemische Zusammensetzung als oberstes Classifications-Princip anerkannt wurde. Ebenso wie die Zoologie und Botanik hätte auch die Mineralogie im Verlaufe ihrer Entwickelung dahin gelangen müssen, die Genesis der in ihr Bereich gehörenden Individuen bei Feststellung der Species zu berücksichtigen, wie dies schon aus dem mehrere genetische Momente enthaltenden Begriffe der Mineralspecies hervorgeht. Ehe die Chemie auf diesem indirecten Wege dahin gelangte, ihren Einflufs auf die Entscheidung geologischer Probleme geltend zu machen, geschah dies aus anderen Gründen direct. Es ist schon erwähnt, dafs die immer weiter ausgedehnten Speculationen der Plutonisten bald in directen Widerspruch mit den Lehren der Chemie traten. Es konnte daher nicht fehlen, dafs viele Chemiker, und unter diesen vorzugsweise Fuchs, welche daran festhielten, dafs das im Laboratorium beobachtete Verhalten der Körper ebenso in der freien Natur gelten müsse, die neptunische Theorie auch in Bezug auf die älteren krystallinischen Gesteine festhielten und vertheidigten. Zwei Beobachtungen waren es vor allen, welche an der plutonischen Bildung dieser Felsarten zweifeln liefsen. Die Gemengtheile dieser Gesteine, wie z. B. Feldspath, Glimmer und Quarz beim Granit, sind regelmäfsig in umgekehrter Reihenfolge krystallisirt, als es nach ihrer verschiedenen Schmelzbarkeit bei langsamem Erkalten hätte geschehen müssen. Sodann enthält der Feldspath meistens und der Glimmer immer in der Zusammensetzung Wasser, dessen Vorkommen man mit ihrer pyrogenen Entstehung nicht vereinbar hielt.

Den ersten dieser Einwürfe suchte Fournet durch die Annahme des état de surfusion zu beseitigen, indem er der Ansicht war, dafs ein ungeheurer Druck die Reihenfolge der Krystallisirung abgeändert habe. Scheerer *) hat das Vorkommen des Wassers im Granit und den anderen krystallinischen Gebirgsarten dazu benutzt, eine neue Hypothese über die Erstarrung des Granits aufzustellen. Er schreibt dem durch einen grofsen Druck zurückgehaltenen Wasser den Einflufs zu, den Granit bei weit niedererer Temperatur zu verflüssigen, als es ohne Wasser geschieht, bei der Abkühlung die Erstarrungsfolge der Gemengtheile zu ändern und sogar die Gegenwart der pyrogenischen Mineralien zu erklären. Obgleich sich bedeutende Autoritäten für diese Theorie Scheerer's ansspráchen, so wird sie doch, so lange die experimentellen Beweise für eine derartige Wirkung des Wassers fehlen, schwerlich allgemein Eingang finden.

Die Chemiker haben sich schon seit langer Zeit bemüht, die Frage über die Mineral- und Gesteinsbildung experimentell zu begründen, indem sie die Objecte der Natur künstlich nachzubilden versuchten. Namentlich die letzten Jahre haben eine grofse Menge hierzu dienlicher Methoden kennen gelehrt. Auf trockenem Wege sind künstliche Mineralien dargestellt worden von Mitscherlich (Abh. d. Academie d. Wissenschaften zu Berlin 1823), Berthier (Ann. de chim. et de phys. XXIV, 376), Ebelmen (Ann. de chim. et de phys., III. ser., XXII, 211, ebendaselbst XXXIII, 34; Compt. rend. XXXII, 710, ebendaselbst XXXIII, 525), Daubrée (Compt. rend. XXIX, 227, ebendaselbst XXXII, 625), Durocher (Compt. rend. XXXII, 823, ebendaselbst XXXIII,

---

*) Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1847, S. 854 und Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie III, 685 ff.

64), Manrofs (Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXI, 243, ebendaselbst LXXXII, 348). Fast eben so zahlreich sind die künstlich auf nassem Wege dargestellten Mineralien von Becquerel (unter Mitwirkung der Electricität in einer ganzen Reihe von Abhandlungen), Stein (Vortrag, gehalten in der Sitzung der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, Dresden, 20. Januar 1845, vergl. Berz. Jahresbericht XXVI, 316), Morlot (Jahrbuch für Mineralogie etc. 1847, 862 und ebendaselbst 1848, 469), Sénarmont (Compt. rend. XXIII, 603; Ann. de phys. et de chim., III. ser., XXX, 129), Becquerel (Compt. rend. XXXIV, 29 und 573; ebendaselbst XXXVI, 209), Lavalle (Compt. rend. XXXVI, 493), Frémy (Compt. rend. XXXV, 27).

Entsprechend den Methoden auf trockenem uud nassem Wege sind noch eine Menge von zufälligen Mineralbildungen bei technischen, namentlich metallurgischen Operationen, so wie in verlassenen Bergwerken oder Halden beobachtet, welche anzuführen zu weitläufig sein würde.

So interessant derartige Experimente und Beobachtungen auch sind, so läfst sich daraus zunächst nur schliefsen, dafs unter denselben Umständen in der Natur gleiche Bildungen erfolgt seyn würden. Wird aber der Nachweis nicht geliefert, dafs bei Entstehung der in der Natur vorkommenden Fossilien gleiche oder ähnliche Bedingungen vorhanden waren, so haben dieselben nur ein untergeordnetes, geologisches Interesse. Wenn daher Chemiker, welche sich mit der Darstellung künstlicher Mineralien beschäftigten, die meistens sehr künstlichen Processe der Laboratorien direct auf die Natur übertrugen, so bedachten sie nicht, dafs deren Bildungen immer auf eine äufserst einfache Weise erreicht werden, und sie machten sich daher einer ebenso grofsen Einseitigkeit schuldig, wie jene Geologen, welche die experimentelle Begründung ihrer Theorieen für überflüssig hielten.

Zu weit wichtigeren und umfassenderen Resultaten gelangt man auf dem entgegengesetzten Wege, indem man die Experimente auf ein genaues und angehendes Studium der in der Natur thätigen Kräfte begründet. Wenn man diese Vorgänge chemisch verfolgt, so kann man, auf die Kenntnifs des chemischen, petrographischen und geognostischen Characters anderer Bildungen gestützt, Rückschlüsse über deren Entstehung machen. Die zwei einzigen derartigen Processe sind die vulkanischen und die damit in Verbindung stehenden, sowie die Wirkungen der Atmosphärilien und des Wassers. In Bezug auf die Generalisirung der erhaltenen Resultate sind dieselben sehr verschieden. Die vulkanischen Erscheinungen sind trotz ihrer Grofsartigkeit localer Natur, sie treten erst in den verhältnifsmäfsig jüngeren Perioden der Erdbildung auf; ihre Producte sind in mineralogischer Beziehung sehr verschieden von den älteren Gesteinen, so dafs man von jenen nicht unmittelbar auf die Processe früherer Epochen schliefsen kann.

Anders verhält es sich mit der zweiten Klasse. Die Thätigkeit der Atmosphärilien und des Wassers erstreckt und erstreckte sich über die ganze Erdoberfläche, sie war in qualitativer Beziehung ohne allen Zweifel zu allen Zeiten dieselbe und man kann daher mit grofser Wahrscheinlichkeit aus den jetzigen die vorangegangenen Bildungen erschliefsen. Versucht man dagegen, wie diefs zur Begründung einer wahren Theorie unumgänglich nothwendig ist, die künstliche Nachahmung der natürlichen Processe, so ist der Vortheil auf Seiten des Vulkanismus. Die vulkanischen Vorgänge verlaufen verhältnifsmäfsig rasch und energisch, und da man die chemische Zusammensetzung der Gesteine nachahmen kann, so tritt wenigstens der experimentellen Begründung dieser Theorie von vorn herein kein Hindernifs entgegen.

Die Wirkungen der Atmosphärilien und des Wassers sind in einem beschränkten Zeitraume so gering, dafs sie der oberflächlichen Beobachtung ganz entgehen. Die massenhaften Bildungen in der Natur müssen daher, wenn man ihnen eine sogenannte neptunische Entstehung zuschreibt, zu ihrer Ausbildung ganz unermefsliche Zeiträume gebraucht haben, Zeiträume, gegen welche die Dauer des menschlichen Lebens so verschwindend klein ist, dafs die Forscher in Berücksichtigung dieser Verhältnisse nothwendig von der Bestätigung durch den Versuch zurückgeschreckt werden mufsten.

Dafs in Bezug auf die Ergründung der vulkanischen Processe trotzdem erst in neuester Zeit umfassende Versuche ausgeführt wurden, kann man nur der obenerwähnten, vorherrschend naturhistorischen Richtung der Geologen zuschreiben. Solche Versuche, gegründet auf ein sorgfältiges Studium der thätigen Vulkane Italiens und namentlich Islands, sind von R. Bunsen, einem der geschicktesten experimentellen Chemiker unserer Zeit, ausgeführt und in einer Reihe von Abhandlungen *) veröffentlicht, deren letzte: „Ueber die Processe der vulkanischen Gesteinsbildung Islands," die Vorläuferin eines gröfseren Werkes über diesen Gegenstand ist. Bunsen hat dabei auch die erwähnten Einwürfe gegen die pyrogene Entstehung der älteren krystallinischen Gesteine experimentell zu beseitigen gesucht, indem er zeigte, dafs ein verhältnifsmäfsig noch geringer Druck schon eine erhebliche Aenderung des Erstarrungspunktes bei Körpern von verschiedener Schmelzbarkeit hervorbringen kann. Merkwürdiger noch ist die Darstellung eines schön krystallisirenden wasserhaltigen Silicats ($3\ CaO,\ 2\ SiO_3 + 5$ aq.) bei der Roth-

*) Diese Ann. LXI, 265; LXII, 1; LXV, 70; Pogg. Ann. LXXXI, 562; LXXXIII, 197.

glühhitze, welches nach dem Erkalten und abermaligem Erhitzen vier Fünftel seines Wassergehaltes schon bei 109° und den Rest noch unter der Rothglühhitze verliert. Durch diese einzigen Untersuchungen Bunsen's sind die eigentlich vulkanischen Processe und die durch diese eingeleiteten pneumatolytischen Nachwirkungen ihrem Wesen nach besser erkannt, als es durch die seit einem halben Jahrhundert fortgesetzten blofsen Beobachtungen geschehen war.

Eine der vulkanischen entgegengesetzte Theorie hat sich erst in der neueren Zeit mehr Geltung verschaffen können. Die naturhistorischen Beobachtungen der Geognosten hatten zuerst den Nachweis geliefert, dafs die meisten der von ihnen unterschiedenen Gebirgsarten auf der ganzen Erdoberfläche so ziemlich denselben Character haben, und später bemerkte man, dafs bestimmte Gesteinsarten durch ganz allmälige Uebergänge mit einander im Zusammenhang standen. Hierzu kam die Beobachtung, dafs aufser den schon lange bekannten Veränderungen der Gesteine, welche man unter dem Begriffe der Verwitterung zusammenfafste, noch andere Umwandlungen ganzer Gebirgsglieder existiren, die jenen insofern entgegengesetzt zu seyn scheinen, als aus einem festen, amorphen Material nach und nach Gesteine von bestimmter krystallinischer Textur hervorgehen. Diese Beobachtungen mehrten sich, nachdem Keilhau auf das Räthselhafte des Vorganges aufmerksam machte, für denselben die Bezeichnung Metamorphismus vorschlug und eine Erklärung versuchte, welche die Ursache der Erscheinung vollständig dunkel liefs. Seitdem man noch die erwähnten Gesteinsübergänge hiermit in Verbindung brachte, hat sich das Gebiet der metamorphischen Erscheinungen der Art vergröfsert, dafs es einen grofsen Theil der neueren Geologie umfafst.

In der Mineralogie zeigten sich ähnliche Verhältnisse. Schon gleich nachdem man anfing, die chemische Zusammen-

setzung der Mineralien festzustellen, bemerkte man einestheils ein grofses Schwanken in der Zusammensetzung vieler Mineralien, anderentheils die Unmöglichkeit, eine gefundene Zusammensetzung durch eine in einfachen Aequivalentverhältnissen darstellbare Formel auszudrücken. Für einen Theil der Mineralien wurde diefs möglich durch Mitscherlich's Entdeckung der Isormorphie, während andere sich auch dann noch nicht fügten. Man glaubte dann lange Zeit, es seyen mangelhafte Methoden, falsche Analysen oder nicht homogene Substanzen daran schuld; nachdem aber die seither gemachte, ungeheuere Anzahl von Mineralanalysen, bei denen alle mögliche Sorgfalt auf die Genauigkeit der Resultate verwendet wurde, diesen Uebelständen nicht allein nicht abgeholfen, sondern dieselben noch vergröfsert hat, mufste man das Irrthümliche dieser Ansicht einsehen. Die Mineralogen suchten, bewufst oder unbewufst, einen Ausweg. Schon die vorzugsweise in der Mineralogie angewandte Bezeichnung durch ein System von Punkten, senkrechten und Querstrichen neben den chemischen Symbolen kann man nur dem Bestreben zuschreiben, die aufgestellten complicirten mineralogischen Formeln dem Auge einigermafsen erträglich zu machen, da das hierfür auch wohl angewandte Argument der Raumersparung in das directe Gegentheil umgeschlagen ist. Die übermäfsige Vermehrung der mineralogischen Species, die Theorie der polymeren Isomorphie von Scheerer und der Heteronomie von Hermann u. a. lassen sich aus demselben Streben ableiten. Indem man die chemische Zusammensetzung der Fossilien gewaltsam in verhältnifsmäfsig einfache Formeln zu zwängen suchte, gelangte man endlich dahin, dafs diese ihren Zweck gänzlich verfehlten, indem sie weder die Zusammensetzung der untersuchten Körper möglichst genau ausdrücken, noch ein Bild von der Constitution derselben geben.

Diesen Bestrebungen der Mineralogen liegt die Annahme zu Grunde, dafs jeder krystallisirte Körper eine den allgemeinen chemischen Gesetzen entsprechende Zusammensetzung haben müsse. Will man diefs auch für jeden neugebildeten Krystall zugeben, so ist noch zu untersuchen, ob die in der Natur vorkommenden krystallinischen Fossilien im Verlaufe der Zeit unter den mannigfachen Einwirkungen der verschiedenen Naturprocesse Zusammensetzung und äufsere Form unverändert beibehalten, ob beide immer gleichzeitig aufgehoben werden, oder ob das eine ohne das andere geschehen kann. Nimmt man diefs letztere als möglich an und sieht von dem hier unerheblichen Falle ab, wo die Form früher als die Zusammensetzung zerstört wird, so mufs man bei dem entgegengesetzten zugeben, dafs ein bestimmtes krystallisirtes Mineral nicht nothwendig eine bestimmte oder einfache chemische Zusammensetzung zu zeigen braucht.

Untersucht man die Gründe, welche die Mineralogen dazu bewogen haben, eine solche Veränderung bei ihren Untersuchungen fast gar nicht in Betracht zu ziehen, so findet man, dafs dieselben nur die durch gewöhnliche Verwitterung hervorgebrachten Wirkungen berücksichtigten, und da diese in vielen Fällen erst wahrnehmbar sind, wenn sie schon verhältnifsmäfsig tief eingegriffen haben, so mufsten ihnen häufig die ersten Stadien des Verwitterungsprocesses entgehen. Man findet daher bei der Beschreibung des Materials zur Analyse nicht selten die Bemerkung, dasselbe sei „frisch", „unzersetzt" u. s. w. gewesen, ebenso wie die Geognosten die Gebirgsarten nach ihrem äufseren Habitus oft als von „offenbar feurig-flüssigem Ursprung" characterisiren. Hiergegen ist zu bemerken, dafs man direct nichts Anderes als eine bestimmte Farbe, Form, Textur etc. wahrnimmt, und wenn man von diesen Wahrnehmungen aus auf die Entstehung oder Veränderung des Beobachtungsobjectes

schliefst, so sind diese Schlüsse abhängig von dem jeweiligen Zustande der Wissenschaft und von den Kenntnissen, Erfahrungen und Ansichten des betreffenden Autors.

Eine schon von Werner gemachte, aber lange Zeit kaum beachtete Beobachtung war es, welche bei ihrem genaueren Studium die Discussion auf diesen Punkt hinlenkte. Werner bemerkte nämlich, dafs zuweilen Mineralien nicht in der ihnen eigenthümlichen, sondern in der Form eines fremden Fossils auftreten. So lange die Anzahl dieser sogenannten Pseudomorphosen selten war, konnte man sich damit begnügen, dieselben als „interessante Naturspiele" zu betrachten; nachdem aber durch die systematische Sammlung und Erweiterung dieser Beobachtungen durch Landgrebe und namentlich durch Blum die allgemeine Verbreitung und das sehr häufige Vorkommen derselben dargethan war, konnte man nicht umhin, die Ursache dieser Erscheinung aufzusuchen. Ohne hierauf näher einzugehen, kann man nach Blum die Vorgänge bei der Bildung der Pseudomorphosen auf zwei zurückführen :

1) auf Umwandlung eines Minerals in ein anderes;

2) auf Verdrängung eines Minerals durch ein anderes.

Die Umwandlungs-Pseudomorphosen können entstanden seyn durch Verlust, durch Aufnahme und durch Austausch von Bestandtheilen; die Verdrängungs-Pseudomorphosen haben sich gebildet durch Umhüllung oder durch Ersetzung der ursprünglichen Masse. Beide Arten der pseudomorphischen Processe müssen fast stetig und äufserst langsam grofse Zeiträume hindurch thätig gewesen sein, da die von ihnen hervorgebrachten Pseudomorphosen in allen Graden der Ausbildung von der kaum bemerkbaren Afficirung der ursprünglichen krystallisirten Masse bis zu deren gänzlichen Veränderung vorhanden sind. Wenn man bedenkt, dafs von dem Schwanken in der Zusammensetzung an bis zu dem theilweisen oder dem gänz-

lichen Verdrängen vieler Mineralien durch andere Stoffe und der Metamorphose ganzer Gebirgsglieder nur allmäliger Uebergang stattfindet, dafs alle diese Vorgänge wegen der bei ihnen vorhandenen Erhaltung oder Neubildung einer Krystallform nur durch allmälige Einwirkungen hervorgebracht seyn können; dafs dieselben weder an eine bestimmte Formation, noch an einen bestimmten Ort gebunden sind; so wird es fast gewifs, dafs eine langsam wirkende, an allen Orten und zu jeder Zeit thätige Ursache existiren müsse, welche einen von den geringsten bis zu den grofsartigsten Effecten steigenden Orts- und Stoffwechsel im Mineralreiche zur Folge habe.

Von diesem allgemeinen Gesichtspunkte ausgehend hat zuerst G. Bischof in seinem anerkannt classischen Lehrbuche der chemischen und physikalischen Geologie (Band I, 1847, Band II, 1847 bis 1851, noch nicht vollendet), unter Berücksichtigung aller anderen Erklärungsversuche, die Ursache der Pseudomorphosen und der erwähnten verwandten Erscheinungen in der Wirkung des Wassers und der Atmosphärilien gesucht. Die Pseudomorphosen dienen ihm dann unter Benutzung eines grofsartigen chemischen, mineralogischen und geognostischen Materials, und gestützt auf eine Menge eigener Experimente und Analysen, als Leitsterne zur Herstellung eines neuen Systems der Geologie und einer genetischen Mineralogie, deren Hauptresultat man, wie ich glaube, dahin aussprechen kann, dafs die massigen und schiefrigen älteren krystallinischen und die sogenannten metamorphischen Gebirgsarten durch das Wasser und die Atmosphärilien bewirkte Umbildungen einer schon vorhandenen, nicht krystallinischen Grundmasse sind. Die Theorie Bischof's ist von der älteren, neptunischen, ganz verschieden, da sie es unentschieden läfst, ob das amorphe Material der jetzigen krystallinischen Gebirgsarten unter Mitwirkung des Feuers

oder des Wassers entstanden ist. Zwar neigt sich Bischof mehr zu der Annahme hin, dafs das genannte Material ein unmittelbares Product der mechanischen Zerstörung und Ablagerung durch Wasser, ähnlich wie die älteren versteinerungsleeren Schiefer sei, indefs schliefst diefs die ursprünglich pyrogene Bildung der Erde als Ganzes nicht aus. Diefs kann auch bei der vorliegenden Frage kein Gegenstand der Discussion seyn, da es sich in der Geologie, wie Naumann *) richtig bemerkt, nicht um die ursprüngliche Genesis des Materials einer Formation, sondern lediglich darum handelt, auf welche Weise das Material in diejenigen Formen und Zustände übergegangen ist, in welchen es gegenwärtig erscheint.

So scharfsinnig Bischof auch alle vorhandenen Thatsachen bei der Frage über die Entstehung der einzelnen Fossilien combinirt, und so schlagend auch seine Experimente in vieler Beziehung sind, so wenig ist es ihm doch gelungen, durch einen Versuch ein krystallisirtes Mineral hervorzubringen oder überhaupt die Möglichkeit der künstlichen Bildung derselben auf nassem Wege mit Rücksicht der natürlichen Verhältnisse zu zeigen, wie es für die vulkanischen Processe auf eine so überraschende Weise von Bunsen geschehen ist. Der schon oben hierfür angegebene Grund ist kein individueller, sondern ein ganz allgemeiner. Unter Berücksichtigung der schon characterisirten Krystallisationsmethoden, und übereinstimmend mit den Ergebnissen seiner eigenen Untersuchungen, mufste Bischof zu dem Resultate kommen, dafs äufserst lange Zeiträume zur Bildung eines gröfseren krystallisirten Fossils nothwendig seyen. Das Element der Zeit hat man aber im Laboratorium nicht unbeschränkt zur Verfügung.

---

*) Lehrbuch der Geognosie I, 730 f.

Von der Nothwendigkeit überzeugt, dafs die Bischof'sche Ansicht, wenn sie von einer Hypothese zu einer wahren Theorie erhoben werden soll, der beweisenden Experimente bedarf, suchte ich nach einer Methode der Darstellung von Krystallen schwer löslicher Körper auf nassem Wege, welche keine anderen Qualitäten in Anspruch nimmt, als die Natur selbst. Die so eben erwähnten allgemeinen Betrachtungen konnten mich davon um so weniger zurückschrecken, als Erfahrungen genug bekannt sind, dafs die Producte von äufserst langwierigen Naturprocessen durch Herstellung günstigerer Bedingungen ihrer Wirksamkeit bedeutend rascher hergestellt werden können. So ist die Bildung der natürlichen Mineralwasser in den meisten Fällen das Resultat eines Auslaugungsprocesses fester Felsarten durch mehr oder weniger kohlensäurehaltigen Wassers. Indem man die Gesteine möglichst zerkleinert und unter hohem Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser darauf wirken läfst, kann auf demselben Wege, wie die Natur, ein genau gleiches Mineralwasser in einigen Stunden dargestellt werden, während die Natur ohne Zweifel zu demselben Zwecke langer Perioden bedarf. Ebenso bringt man in der Landwirthschaft durch Bearbeitung des Bodens und die Zufuhr einer Kohlensäurequelle Mineralsubstanzen zur Lösung und Assimilation, welche unter dem ungestörten Einflusse der natürlichen Agentien hierzu langer Jahre nöthig gehabt hätten. Zwar ist die Krystallisation ein Procefs, der sich nicht über eine gewisse Grenze beschleunigen läfst, allein die Erfahrungen in den Gewerben, wo oft in wenigen Stunden Zoll grofse Krystalle entstehen, beweisen, dafs diese Grenze ziemlich weit hinausgerückt werden kann.

In der Natur findet man die gröfsten und ausgebildetsten Krystalle in Gängen oder in Drusenräumen. Bischof hält dieses Vorkommen überhaupt für einen Beweis der Entstehung

auf nassem Wege. In Bezug auf die Erz- und Quarzgänge hat er diese Ansicht in einer schon früher erschienenen Abhandlung *) zu beweisen gesucht, während in seiner Geologie die umfassende Discussion über diese Punkte erst mit der Beendigung derselben zu erwarten steht. Wenn man von den seitdem durch Bunsen nachgewiesenen Zeolithbindungen in Drusenräumen auf trockenem Wege, welche nur in beschränkten Localitäten und unter besonders günstigen Umständen stattgefunden haben können, absieht, so wird man Bischof's Annahmen in den meisten Fällen als richtig voraussetzen können. Ganz unzweifelhaft aber sind die Geoden und Mandeln von Quarz in verschiedenen Gebirgsarten, namentlich im Melaphyr, Ausfüllungen auf nassem Wege. Wie, kann man hier fragen, sind die oft zoll- oder sogar fufslangen Quarzkrystalle entstanden? Bischof **) kommt nach umfassender Würdigung aller in Betracht kommenden Umstände zu dem Schlusse, dafs diese Geoden durch Verdunstung kieselsäurehaltiger Gewässer entstanden sind, und er verspricht den Beweis hierfür zu liefern. ***) Da die Kieselsäure sehr wenig auflöslich in Wasser ist (in c. 10,000 Thl.), so müfste zur Bildung derartiger Krystalle dieser Procefs ungeheure Zeiträume hindurch in Wirksamkeit gewesen seyn. Hiergegen wäre in geologischer Beziehung Nichts einzuwenden, da man auf jedem Schritt in dieser Wissenschaft genöthigt wird, Zeiträume anzunehmen, für die wir keinen Mafsstab mehr besitzen. Anders stellt sich dagegen die Sache, wenn man von folgendem Raisonnement ausgeht. Die meisten Gewässer sind bei weitem nicht mit den in ihnen aufgelösten Substanzen gesättigt, und erstere können

*) Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1844.

**) Lehrbuch der chem. und phys. Geol. Bd. II, Cap. XVII, A.

***) Ebendaselbst II, 1284.

daher schon ganz bedeutende Verdunstungen erleiden, ohne dafs sie das Geringste absetzen. Wenn man nun auch in Gängen oder Höhlen, die mit der äufseren Luft communiciren, eine solche fortwährende Verdunstung annehmen kann, so ist dagegen nicht einzusehen, wie diese in Drusenräumen, die oft tief in festen Gesteinen sitzen, stattfinden soll. Enthält Wasser 0,0001 Kieselsäure gelöst und ist dasselbe dann gesättigt, so müssen für jeden Volumtheil eines Quarzkrystalls 25000 Theile Wasser verdunsten. Bischof erinnert, um diefs für Bergkrystalle von der angegebenen Gröfse nur einigermafsen wahrscheinlich zu machen, daran, dafs man in nicht absolut luftdicht verschlossenen Gläsern im Verlaufe von einigen Jahren zuweilen zolllange Krystalle aus Salzlösungen anschiefsen sieht. Ein mit einem Stöpsel nicht sorgfältig verschlossenes Glas, dessen Inneres bei allen Schwankungen der Temperatur und des Drucks mit der äufseren Luft communicirt, ist aber nur sehr uneigentlich mit einem von festem Gestein umgebenen Drusenraume zu vergleichen, und eine gesättigte Salzauflösung steht noch weit von einer eben solchen Kieselsäurelösung ab. Sind die Drusenräume von mit Wasser getränkten Gesteinen umgeben, wie es meistens der Fall ist, so findet eine Verdunstung nur so lange statt, bis der Höhlenraum mit Dampf gesättigt ist. Aufserdem sind die Fälle gar nicht selten, wo solche Blasenräume ganz mit sogenanntem Urwasser erfüllt sind*), und dann ist jede Verdunstung im Innern unmöglich. Man kann hier zwar zu der Annahme einer Verdunstung von aufsen seine Zuflucht nehmen; diese setzt indefs eine Circulation der Flüssigkeit voraus, wie bei einer in einem offenen Gefäfse verdunstenden Salzlösung, wo die ihres Wassers beraubten Theilchen zu Boden sinkend meistens erst hier krystallisiren. Eine solche Hypothese ist

*) Vgl. die Paragenesis der Mineralien von A. Breithaupt, S. 100 f.

aber für die meisten Fälle unzulässig. Bei unbefangener Würdigung dieser Verhältnisse mufs man zu dem Schlusse kommen, dafs die auf nassem Wege entstandenen Ausfüllungen der Drusenräume nicht durch Verdunstung entstanden sind. Noch weniger können diese Gebilde, wie leicht begreiflich, durch Erkalten gesättigter Lösungen abgesetzt seyn. Die Natur hat sich also dieser beiden Wege zur Hervorbringung der Geoden nicht bedient, und ich mufste mich daher nach einer andern Methode der Krystallbildung umsehen. Den schon untersuchten Bedingungen über die Entstehung gröfserer Krystalle gemäfs, müfsten bei regelmäfsiger Form der kleinsten Theilchen jedesmal Krystalle entstehen, wenn ein fester Körper aus einer Flüssigkeit abgeschieden wird, sofern nur diese Abscheidung hinreichend langsam erfolgt. Aufser den Niederschlägen, die durch chemische Veränderung des Lösungsmittels entstehen, werden dieselben ungemein häufig durch Vermischen zweier zusammengesetzten Körper, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft umsetzen, hervorgebracht. Ich suchte daher schon vor einigen Jahren, solche Verbindungen durch die Endosmose allmälig zusammen zu bringen, indem ich zwei sich zersetzende Salze durch eine Thierblase in reines Wasser übertreten liefs. Da ich indefs damals die gewöhnlichen Niederschläge erhielt, so stand ich davon ab. Beim Durchlesen der Graham'schen Abhandlung über die Diffusion der Flüssigkeiten kam ich auf die Idee, zu demselben Zwecke zwei Salzlösungen durch Diffundiren in reines Wasser allmälig zusammentreten zu lassen. Wenn man erwägt, dafs die Diffusion in jedem Zeittheilchen stetig wirkt, dafs man das Zusammentreffen zweier Salzlösungen durch Verdünnung derselben, durch Entfernung und Verkleinerung der diffundirenden Flächen und Vermehrung des reinen Wassers beliebig verlangsamen kann, so liefs sich kaum ein geeigneterer Procefs denken. Die Versuche ge-

langen vollkommen. In Folgendem erlaube ich mir einige derselben zu beschreiben.

Versuch I. — Gepulvertes salpetersaures Bleioxyd wurde auf den Boden eines längeren Glascylinders gebracht und dieses dann vorsichtig mit Wasser übergossen. Ein zweiter Cylinder von gleichen Dimensionen wurde ebenso mit neutralem chromsaurem Kali und Wasser gefüllt und beide dann neben einander in ein grofses Becherglas gestellt. In dieses wurde so viel Wasser gegossen, dafs die Cylinder reichlich überdeckt waren. Die auf dem Boden derselben entstandenen Salzlösungen diffundirten langsam nach oben. Da das angewandte Wasser lufthaltig war, so wurden bei dem allmäligen Aufsteigen des Salzes Luftblasen ausgeschieden, welche emporsteigend Theile der Lösung mitrissen, so dafs sich im gröfseren Becherglase ein Niederschlag von Chromgelb bildete. Nach einigen Monaten war das salpetersaure Bleioxyd, wahrscheinlich durch seine raschere Diffusion, in dem Becherglase im Ueberschufs vorhanden. Nun bildete sich an dem äufsersten Ende des Randes vom zweiten Cylinder ein hellcitronengelber, amorpher Absatz, welcher sich allmälig dendritenförmig nach der Mündung hin verbreitete und dabei eine dunklere Farbe annahm. Auf diesem amorphen Niederschlage zeigten sich nach und nach kleine prächtig purpurrothe Punkte, welche ziemlich rasch wachsend zu kleinen Warzen wurden, die unter dem Mikroscop keine Spur von krystallinischer Textur bemerken liefsen. Die Warzen schlossen sich dann zu einem Ringe zusammen, welcher in einer horizontalen Zone ganz allmälig an der innern Wand des Cylinders hinabrückte. Der übrige Theil des letzteren bedeckte sich mit einem röthlichen Anfluge, den man schon nach einigen Tagen unter der Loupe als aus kleinen Krystallen bestehend erkennen konnte. Diese vergröfserten sich ziemlich rasch, namentlich auf einer anderthalb

Zoll breiten Zone unterhalb des dunkelrothen Ringes. Sie bilden kleine, büschelweise zusammengruppirte Nadeln und Spiefse von schön morgenrother Farbe. Einige derselben waren 4 bis 5 Millimeter lang geworden, dann wurden sie durch die Erschütterungen des Bodens und durch ihr grofses specifisches Gewicht abgebrochen und fielen zu Boden.

Die Krystalle haben im durchfallenden Lichte die sattgelbe Farbe des Blutlaugensalzes. Sie besitzen Diamantglanz und gewähren, wenn man im Dunkeln mit einem Lichte neben dem Becherglase vorbeifährt, während man oben hineinsieht, durch ihr Funkeln einen sehr schönen Anblick. Die Krystalle gehören ins monoklinoëdrische System, und sie zeigen nach qualitativer Bestimmung die Flächen ∞ P, welches immer vorherrschend ist, — P, seltener und zurücktretend + P und häufig noch (∞ P ∞). Aufserdem sind noch mehrere m P ($m > 1$) Flächen zu unterscheiden, welche den Krystallen meistens eine spiefsförmige Gestalt geben. Die ∞ P Flächen sind gestreift. Die Krystalle sind meistens drusenförmig zusammengruppirt, oft nadelförmig oder spiefsig von einem Punkte ausgehend, seltener einzeln. In Salpetersäure lösen sie sich, in Kalilauge werden sie undurchsichtig, bei auffallendem Lichte dunkler; nach einiger Zeit lösen sie sich zu einer gelben Flüssigkeit. Da die Anzahl der möglicherweise bei diesem Processe entstehenden Verbindungen äufserst beschränkt ist, so kann bei der vollkommenen Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser Krystalle mit dem natürlich vorkommenden Rothbleierz kaum noch ein Zweifel darüber sein, dafs dieselben chromsaures Bleioxyd PbO, CrO_3 sind, welches als amorphes, hellgelbes Pulver entsteht, wenn man die angewandten Salzlösungen zusammengiefst. Wenn man die Krystalle zu dem feinsten Pulver zerreibt, so wird dieses pomeranzengelb, also sehr zu unterscheiden von der Farbe des Chromgelbs.

Auf dem erwähnten dunkelrothen Ringe und bei dessen Herabrücken auch neben und auf den Krystallen des Rothbleierzes entstanden nach und nach dunkel cochenillerothe rhombische Tafeln, deren Winkel ganz nahe rechte sind. Meistens haben dieselben durch das Vorherrschen zweier paralleler Flächen ein lattenartiges Ansehen. In durchfallendem Lichte sind sie prächtig dunkelroth, fast genau so wie das Ferridcyankalium bei auffallendem Lichte. Die Krystalle sind stängelig zusammen gewachsen, oft drusenförmig oder netzartig gruppirt. Sie besitzen Glas- bis Diamantglanz. In Kalilauge sind sie schwerer löslich als das Rothbleierz, wobei sie die Farbe nicht verändern. Hiernach stimmen sie in ihren Eigenschaften mit dem von Hermann entdeckten Melanochroït, dessen einziger Fundort Beresow am Ural ist, überein. Diefs wird auch noch durch folgende interessante Reaction bewiesen. Bringt man die Krystalle in verdünnte Salpetersäure, so färben sich die Ränder gelb, während der innere Kern eine Zeit lang die rothe Farbe beibehält. Hat man die Säure hinreichend schwach genommen, so behalten die Krystalle ihre Form vollständig bei, während sie ganz gelb geworden sind. Die Erklärung dieses Vorganges ist sehr einfach. Die Salpetersäure entzieht dem Melanochroït ($3\ PbO$, $2\ CrO_3$) ein Aequivalent Bleioxyd, und verwandelt ihn unter Beibehaltung der Form in Chromgelb. Die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure hat daher eine künstliche Umwandlungspseudomorphose durch Verlust von Bestandtheilen hervorgebracht.

Die Bildung der Krystalle von Melanochroït und Rothbleierz geht dem Orte nach so vor sich, dafs es von der Mündung des Cylinders eine Zone giebt, in der nur Melanochroït vorkommt, weiter nach unten sitzen beide neben einander auf und von da bis zu dem ungelösten Salze sind nur Krystalle von Rothbleierz, nach unten indefs von abnehmender

Gröfse, vorhanden. Im Anfang, als die Krystalle noch nicht durch Abbrechen und Hinabstürzen eine mechanische Bewegung der Flüssigkeit bewirkt hatten, waren die beiden Zonen scharf geschieden. Später wurde auch durch das Hinabrücken der Zone des Melanochroïts ein allmäliger Uebergang von der einen zur anderen vermittelt. Wenn man vorsichtig ein Reagenzpapier in den Cylinder senkte, so reagirte die Flüssigkeit innerhalb der Zone des Melanochroïts neutral, und alkalisch in der des Rothbleierzes. Hierauf komme ich weiter unten noch zurück.

An der inneren Wand des grofsen Becherglases und der äufseren der beiden Glascylinder setzen sich nach und nach kleine, weifse bis durchscheinende Krystalle an, welche auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit des Becherglases als ein aus mikroscopischen Kryställchen bestehendes, vom Wasser schwer benetzbares Pulver schwammen. Nach und nach bildete sich dasselbe auch dendritenförmig auf dem Rande und dann im Innern des mit chromsaurem Kali versehenen Cylinders. Hier findet es sich in fächerförmig gruppirten Nadeln und in schönen sechsseitigen Säulen, welche ganz farblos oder etwas grünlich gefärbt sind und Glasglanz besitzen. Die Säulen sind kurz, oft senkrecht auf einander sitzend, meistens auf die Nadeln von Rothbleierz aufgewachsen. Sie gehören ins rhombische System und zeigen folgende Combinationen : $\infty P . 0 P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . P$. Sie lösen sich unter Entwicklung von Kohlensäure in verdünnter Salpetersäure.

Die Krystalle stimmen in ihren Eigenschaften mit dem Weifsbleierz (PbO, CO_2) überein. Da das angewandte chromsaure Kali mit kohlensaurem Kali verunreinigt war, so ist ihre Entstehung leicht zu begreifen.

Neben dem Weifsbleierz bilden sich noch andere tafelförmige Krystalle, welche durchsichtig sind und Glasglanz besitzen. Dieselben sind meistens drusenförmig durchein-

ander gewachsen, seltener einzeln; sie sind sehr spröde und spalten zu rhombischen Tafeln. In verdünnter Salpetersäure sind sie unlöslich, in concentrirter Kalilauge oder heifser concentrirter Salzsäure lösen sie sich leicht. Sie gehören zum rhombischen System und lassen folgende Combinationsformen erkennen: $0P \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}m \; (m > 1)$. Da sie die Reactionen von Schwefelsäure und von Bleioxyd zeigen, so sind sie ohne allen Zweifel Bleivitriol. Das angewandte chromsaure Kali war schwefelsäurehaltig.

Einige Monate nach dem Auftreten dieser verschiedenen Krystalle bildeten sich im Innern des mit chromsaurem Kali gefüllten Cylinders kleine Krystallschuppen, welche einen höchst intensiven Flächenschiller besitzen. Es lassen sich weder mit der Loupe, noch mit schwachen Vergröfserungen des Mikroscops regelmäfsige Formen an denselben wahrnehmen. Sie zerfallen bei heftigen Bewegungen einer Flüssigkeit, in der sie suspendirt sind, zu einem silberweifsen, perlmutterglänzenden Pulver. Die Reactionen dieser Schuppen scheinen anzudeuten, dafs sie eine Doppelverbindung von chromsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Bleioxyd sind. Sie entwickeln nämlich mit sehr verdünnter Salpetersäure zusammengebracht Kohlensäure, unter Zurücklassung eines gelben Niederschlags von chromsaurem Bleioxyd. Mit verdünnter Kalilauge zusammengebracht, werden sie etwas undurchsichtig, und es bleibt ein weifser Niederschlag in einer gelben Flüssigkeit. Bei der allmäligen Einwirkung der Kalilauge konnte man erkennen, dafs die Schuppen aus kleinen Prismen bestehen, welche zu einem regelmäfsigen, sechsstrahligen Sterne kreuzförmig durcheinander gewachsen waren, ähnlich wie beim Staurolith. Es ist noch zu bemerken, dafs der hier beschriebene Vorgang bei mehreren Versuchen ganz gleich verlief.

(Fortsetzung folgt.)

Chemische Untersuchung der Braunkohlen d
Westerwaldes;

von Dr. *W. Casselmann.*

Erste Abhandlung.

Das Herzogthum Nassau wird durch die Lahn in
an Flächenraum nur wenig von einander verschiedene T
getheilt, deren nördlicher, mit Ausnahme einzelner beson
fruchtbaren Landstriche, seinen Hauptnahrungszweig in
Verwerthung mineralischer Naturproducte findet, welche
leicht in wenigen Gegenden in gröfserem Mafse auf ei
so kleinen Flächenraum angehäuft gefunden werden möc
als hier. Einen grofsen Theil dieser nördlichen Gegend n
der *Westerwald,* ein Basaltgebirge, ein, welches nu
nördlicher Richtung, in die Siegenschen Lande sich
setzend, die Landesgrenze überschreitet. Es erhebt
dasselbe ziemlich allmälig aus den angrenzenden Grauwa
oder Schalsteinmassen zu einem Plateau, dessen obere Fl
— der sogenannte *hohe Westerwald* — durch zahlre
aber im Verhältnifs zum Ganzen niedrige, nicht steile
unzusammenhängende Kuppen und dazwischen durch f
Vertiefungen bemerkenswerthe Unebenheiten enthält.
geringe Regelmäfsigkeiten werden in der Gestaltung
Oberfläche durch die Thäler von einigen wenigen Bä
hervorgerufen. Die Grundfläche der ganzen abgestu
kegelförmigen Gebirgsmasse, welche als ein Glied der mi
deutschen Basaltkette im Osten den Vogelsberg und im We
die rheinischen Basaltberge als nächste Nachbarn hat, äh
einer Ellipse oder mehr einem an den Ecken abgerund
Rechteck, dessen längere Seite in der Erstreckung von (

nach WSW etwa 3 bis 4, dessen kürzere etwa 2 bis 3 Meilen Länge hat.

Der Boden der Hochebene und ihrer Abhänge ist zwar keineswegs unfruchtbar, wie schon aus ihrem Untergrunde hervorgeht, allein das rauhe, durch lange Winter und besonders reichliche atmosphärische Niederschläge characterisirte Klima gestattet doch nur in sehr günstigen Sommern ergiebige Ernten, zumal aufserdem noch hin und wieder morastige Beschaffenheit des Bodens und umherliegende Basaltblöcke Hindernisse bereiten, welche durch die Betriebsamkeit der Bewohner in den letzten fünfzig Jahren zwar sehr vermindert worden sind, aber noch nicht überall haben abgestellt werden können. Da nun auch besondere Naturschönheiten zu den Seltenheiten gehören, so würde die Gegend wenig geeignet seyn Interesse zu erregen, wenn nicht das Gebirge in seinem Innern einen Schatz enthielte, welcher in demselben Grade, in welchem er für die Bewohner zu ihrer Existenz nothwendig ist, die Aufmerksamkeit der Naturforscher, Techniker und Nationalökonomen auf sich zu ziehen verdient. Es ist diefs eine unerschöpfliche Menge der vortrefflichsten Braunkohlen, welche in *fünf* mit grünlich-grauen Letten- oder Sandschichten oder Basalttuffen (4 bis 8′ mächtig) abwechselnden Lagern beobachtet worden sind. Nur die beiden unteren Lager, deren tiefstes entweder festen Basalt, oder auf diesem ruhend eine schwache Schicht Letten und Sand zur Sohle hat, sind durch ihre Mächtigkeit (zwischen 5 und 15′ wechselnd) bauwürdig; die drei oberen haben höchstens jedes 2 Fufs Mächtigkeit und sind von Basalt, Lehm, Thon und Dammerde überdeckt *).

*) Zu einer genaueren Orientirung über die geognostischen Verhältnisse des Westerwaldes verweisen wir auf: Becher, Mineralogische Beschreibung des Westerwaldes, Berlin 1786; Stifft,

Die technische Verwendung der Braunkohlen ist eine sehr beschränkte und geschieht hauptsächlich nur zum Hausbrand, zur Heizung von Backöfen mit vor dem Backraum angebrachtem Rost, von Dampfmaschinen und von Flammöfen und anderen Einrichtungen in chemischen Fabriken (Nickel-, Holzessig- und Bleizuckerfabriken), deren in der letzten Zeit einige theils auf dem hohen Westerwalde, theils in dessen Umgebung entstanden sind.

Man mufs sich in der That in hohem Grade darüber wundern, dafs dieses so äufserst billige Brennmaterial nicht mehr Veranlassung zur Anlegung chemischer Fabriken gewesen ist, um so mehr, da die benachbarte untere Lahn die leichtesten und billigsten Communicationswege darbietet, und eine Masse von Rohproducten — die vortrefflichsten Thonarten, Blende, Braunstein, Farbeerde etc. etc. — vorliegt, welche in Verbindung mit den leicht und billig zu erwerbenden Producten der Nassauischen Blei-, Kupfer- und Nickelhütten die Localität zur Gründung derartiger Etablissements besonders günstig erscheinen läfst.

In der neueren Zeit werden zu Siegen Versuche angestellt, aus den Braunkohlen vom Westerwalde Leuchtgas darzustellen.

Geognostische Beschreibung des Herzogthums Nassau, Wiesbaden bei Schellenberg 1831; F. Sandberger, Dr., Uebersicht über die geologischen Verhältnisse des Herzogthums Nassau, Wiesbaden bei Kreidel 1847.

Zur Characterisirung des Umfangs der Braunkohlengewinnung lasse ich folgende, aus amtlichen Quellen geschöpfte Uebersicht folgen:

Jahr	Anzahl der betriebenen Gruben	Gefördertes Quantum in Centnern	Werth der verkauften Ausbeute fl.
1831	15	353240	28350
1846	29	1217134	148310
1850	26	904174	107776.

Versuche, die Braunkohlen zur Eisenfabrikation und zu anderen Schmelzprocessen anzuwenden, sind schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts angestellt und seitdem von Zeit zu Zeit wiederholt worden, ohne jedoch von Erfolg gekrönt gewesen zu seyn. Ob es jemals gelingen wird, die Westerwälder Braunkohlen im verkokten Zustande zur Eisenreduction anzuwenden, ist im höchsten Grade zweifelhaft. Eine Herstellung von Koks von genügender Festigkeit, um damit wenigstens in niedrigeren Hohöfen als bei Holzkohlenverwendung (etwa vorher geröstete Beschickungen) verschmelzen zu können, ohne ein Zerbrechen der Koks und Verstopfen des Ofens besorgen zu müssen, hat sich zwar als möglich herausgestellt. Sowohl Verkohlungen in verschlossenen Räumen, die, um Essigsäure aus Braunkohlen zu gewinnen, ausgeführt wurden, als auch Meilerverkohlungen, die mehrfach, noch bis in die jüngste Zeit probirt wurden, haben dieses Resultat ergeben; und das bisher noch dabei obgewaltete Hindernifs, dafs eine zu grofse Menge Kohlen im Meiler selbst zerbröckelten, um eine rentable Anwendung zu gestatten, wird sich bei Verwendung von durch künstliche Trocknung vollständig entwässerten Kohlen ebenfalls beseitigen lassen, denn dasselbe ist fast lediglich Folge der entweichenden Wasserdämpfe; allein der grofse Gehalt an schwefelsauren Salzen in der Asche der Braunkohlen würde die Gefahr der Bildung von Schwefeleisen herbeiführen und dem Nassauischen Roheisen seine Hauptvorzüge, namentlich seine allbekannte besondere Brauchbarkeit zu Stab- und Blecheisen, rauben; wie denn auch Becher anführt, dafs bei im Jahre 1752 auf der Hütte bei Haiger angestellten Proben, sowohl verkokte als natürliche Braunkohlen zu verwenden, ein Roheisen ergeben hätten, welches ein sehr brüchiges Stabeisen gegeben habe.

Wohl aber, diefs ist nicht zu bezweifeln, werden die Braunkohlen sich mit grofsem Vortheile zum Puddeln anwenden lassen, und die Versuche, das hierzu geeignete Verfahren und die zweckmäfsigen Ofenconstructionen auszumitteln, sind in den letzten Jahren, seitdem auch im Nassauischen das ältere Frischverfahren durch das Puddeln in Flammöfen fast vollständig verdrängt worden ist, von mehreren Seiten mit vieler Lebhaftigkeit und bedeutenden Geldopfern begonnen worden. Es lassen diese Versuche, was den Plan in der Anlage und die Ausführung betrifft, allerdings noch Manches zu wünschen übrig, allein da eine consequente und rasche Durchführung oft nicht in der Hand eines Einzelnen liegt, zum wenigsten so bedeutende Einbufsen verursacht, dafs Privatetablissements sie nicht ertragen können, so ist es kaum anders zu erwarten, und es werden daher erfreuliche Resultate nur durch die Unterstützung von Seiten des Staates zu ermöglichen seyn. Letztere steht nun in neuerer Zeit in Aussicht und verschiedene Gutachten, welche mir in diesem Betreff aufgetragen wurden, waren die Veranlassung, dafs ich mich seit mehreren Jahren mit einem ausführlichen Studium der Braunkohlen des Westerwaldes beschäftigt habe, welche mich zu einigen Resultaten führten, die nicht ohne wissenschaftliches Interesse seyn dürften, wefswegen ich eine Mittheilung in den Annalen darüber nicht für unzweckmäfsig erachte.

Mineralogische Beschreibung und Classification der Braunkohlen.

Es kommen in den Westerwälder Braunkohlenlagern drei eigentlich verschiedene Braunkohlensorten vor.

I. L i g n i t e (bituminöses Holz).

Mit vollkommenster Holzstructur, in welcher die Jahresringe, Rinde etc. fast noch eben so deutlich wie in unver-

ändertem Holze von einander geschieden sind, ohne Glanz, höchstens auf den Querbrüchen mit schwachem Schimmer; beim Trocknen findet keine Veränderung statt, der Bruch bleibt splitterig oder faserig, *und es stellt sich kein Glanz ein;* die Lignite reifsen dabei wie frisches Holz, was rasch getrocknet wird, in gekrümmte Lamellen oder Splitter, welche keine Sprödigkeit zeigen, sondern im Gegentheil ziemlich zähe erscheinen. Sie sind stets frei von eingemengtem Schwefelkies und zeigen auch niemals beim Trocknen Auswitterungen von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Die zwischen 1 und 2, selten 3,5 pC. betragende Asche ist meistens weifs, oft schneeweifs, selten graugelb. Spec. Gew. 1,27 bis 1,30. — Es sind diese Lignite die reinen vermoderten Holzstämme; — sie kommen in zwei Varietäten vor.

1) Helle Lignite,

von der Farbe alten Eichenholzes bis zu braungelb, bisweilen ins Röthliche fallend, in der Regel nicht sehr fest; — sie ritzen den Gyps und werden von Steinsalz stark geritzt; sie sind häufig von Harzen durchtränkt, welche alsdann, wenn sie in gröfserer Menge vorhanden, eine hellere Färbung, beim Verbrennen einen eigenthümlichen Geruch, und beim Verkoken eine sehr bedeutende Gasentwicklung, sowie ein Zusammenbacken der Koks bedingen, welches schon bei 150° beginnt.

2) Dunkele Lignite.

Dunkel olivenbraun; sie sind fester als die hellen, ihr Bruch ist meist langfaserig; sie ritzen die hellen Lignite, werden jedoch von Steinsalz geritzt.

II. Pseudolignite.

Tiefbraun bis schwarz, mitunter im frischen Zustande heller braun, werden sie jedoch beim Trocknen stets sehr

dunkel; die Holzstructur ist meist noch sehr deutlich erhalten, bei den an Asche ärmern ist sie nicht viel, mitunter gar nicht undeutlicher als bei den Ligniten, so dafs manche Pseudolignite im frischen Zustande von jenen kaum zu unterscheiden sind; mit dem zunehmenden Aschengehalt tritt die Holzstructur mehr und mehr zurück und verschwindet nur an Stücken, welche in erdige Conglomerate übergehen. Im frischen Zustande zeigen sie auf den Bruchflächen keinen Glanz. Beim Trocknen blättern sie nicht blofs in Lamellen von verschiedener Dicke, sondern sie bekommen auch Querrisse und zerbröckeln in unregelmäfsige Stücke; es stellt sich dabei auf den Querbruchflächen, welche meistens flachmuschelig, ins Splitterige, erscheinen, stets ein lebhafter, oft bis zum starken Harzglanz gesteigerter Glanz ein, so dafs kleinere Bruchstückchen kaum mehr ein organisches Aeufsere erkennen lassen. Man beobachtet an ihnen mitunter, aber selten, Schwefelkieskrystalle; dagegen zeigt der beim Verbrennen von ihnen verbreitete Geruch der schwefligen Säure, dafs sie Schwefelkies sehr fein vertheilt eingemengt enthalten, woher es auch kommt, dafs sie beim Trocknen häufig rothe Beschläge von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd ansetzen. Sie zeigen eine bei weitem gröfsere Sprödigkeit, als die Lignite, dagegen geringere Festigkeit und die Härte des Steinsalzes. Sie enthalten viel weniger Harz, beim Verkoken findet keine so lebhafte Gasentwicklung statt, wie bei den Ligniten, die Koks backen nur selten, die gelbe bis rostrothe Asche beträgt selten unter 8 und über 20 pC. Spec. Gewicht 1,45 bis 1,50. Ueber die Entstehung dieser Kohlen werde ich mich später ausführlicher verbreiten.

III. Blätterkohle.

Schwarze Aggregate von aufeinander gelagerten vermoderten Blättern, deren äufsere Formen durch Abdrücke auf

den Absonderungsflächen oft noch aufs Vollkommenste erhalten sind; sie zerblättern beim Trocknen in sehr dünne Lamellen und werden auf dem Bruche glänzend. Asche 10 bis 11 pC.

Am häufigsten kommen von diesen Sorten in den beiden unteren Flötzen die beim Trocknen im Bruche muschelig werdenden Pseudolignite vor, auf diese folgen die hellen Lignite und die auf dem Bruche ins Splitterige übergehenden Pseudolignite, und zu den seltensten gehören die dunkelen Lignite nebst den Blätterkohlen, welche letztere fast nur auf der Sohle des unteren Lagers beobachtet worden sind (Grube Wilhelmsfund). Sämmtliche Lignite, so wie die an Asche ärmeren Pseudolignite werden häufig als unversehrte, jedoch plattgedrückte Stämme in der umgebenden Masse gefunden; die gröfseste Dimension, welche beobachtet worden (als man zufällig einen Stollen gerade der Länge des Stammes entlang führte), beträgt einige vierzig Fufs in der Länge und 2 bis 3 Fufs im gröfsten Durchmesser*). Bei den übrigen Pseudolignite werden auch wohl noch Absonderungen bemerkt, welche die Begrenzung von Stämmen darstellen, jedoch theilen sie sich als Ganzes weniger scharf von der Umgebung ab. Weniger umfangreiche Stücke der Lignite bis zu den kleinsten Splittern und Lamellen finden sich dagegen häufig mit eben solchen Partieen von Pseudolignite zu *wahren Conglomeraten* gemengt, wodurch dann und wann Handstücke auf Schnittflächen ein porphyrartiges Ansehen erhalten. Bisweilen haben zur Bildung solcher Conglomerate Würzelchen, kleinere Zweige

*) Diese und ähnliche Specialitäten, welche im Folgenden über die localen Verhältnisse zu erwähnen sind, schöpfe ich aus ausführlichen Mittheilungen der Herren Bergmeister Victor und Winter, denen das betreffende Revier aus langjährigen Beobachtungen im Dienst aufs Speciellste bekannt, und welche die Gefälligkeit hatten ihre Erfahrungen mir aufs Zuvorkommendste mitzutheilen.

und Blätter mitgewirkt, und auch thonige und sandige Massen (abgesehen von Thonen, welche im Innern der Lagen als dünne eingeschobene Schichten auftreten oder an den Grenzen sich damit vermischen), in welchem Falle die Kohle, wenn die Mengung sehr innig ist, ein erdiges Ansehen hat. Die Asche dieser letzten Massen beträgt zwischen 10 und 40 pC. Es kommen auch — so z. B. in einem ganz vom Basalte umgebenen Neste auf der Grube Alexandria — helle Lignite und auch Pseudolignite vor, welche so stark von mineralischen Substanzen durchdrungen sind, dafs Gypskrystalle nicht blofs stellenweise die innere Masse erfüllen, sondern auch (mitunter von ½ Linien Länge) an den Aufsenflächen eingelagert erscheinen, oder dieselbe wie ein feines Gewebe von Schimmelgewächsen überziehen. Auch Alaun enthalten diese Massen, wiewohl in geringerer Menge. Die Asche beträgt in solchen Fällen zwischen 20 und 50 pC.

Conglomerate bilden die eigentliche Hauptmasse der Kohlenflötze, den Teig, in welchem die gröfseren Lignit- und Pseudolignitmassen liegen.

Verkohlte Massen, die ihrem Aeufseren nach wenig von sehr weichen Holzkohlen verschieden sind, finden sich auch, wiewohl nicht sehr häufig und in so unregelmäfsiger Weise, dafs man sie wohl kaum anders als durch locale Brände entstanden ansehen kann, welche durch Verwitterungen von Schwefelmetallen entstanden seyn mögen. Sie erscheinen entweder als kurzfaserige, zerreibliche Massen, die in dünnen Lagen zwischen zwei Lignit- oder Pseudolignitstämmen eingeschlossen sind, oder als kleine, meist sehr isolirte, wenn man so sagen kann, in jene eingesprengte Partieen, bei denen keine Dimension über die andern vorwiegt, aber auch als Theile eines Stammes ganz allmälig in die helle Lignitmasse verlaufend, so dafs solche Stämme wie am einen Ende angebrannt und wieder ausgelöscht erscheinen (so, jedoch in

verhältnifsmäfsig untergeordneter Ausdehnung, in dem erwähnten Neste in der Grube Alexandria), endlich sogar (so in der Grube Seegen Gottes) in der Ausdehnung von mehreren Lachtern und bis zu ½ Fufs mächtig in Lagern, sowohl inmitten der Kohlen als auch auf dem Sohlbasalt.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dafs die Lignite häufig von Harzen durchdrungen sind; auf Absonderungsflächen zeigen sich die Harze auch isolirt, jedoch im Ganzen nicht häufig. Die bereits von Dannenberg gemachte Beobachtung *), dafs *Scheererit* auf Braunkohlen aus der Grube Wilhelmszeche vorkomme, kann ich nur bestätigen; ich habe bei einem Harz von jenem Vorkommen gefunden, dafs es in allen Eigenschaften mit den über Scheererit a. a. O. gemachten Angaben übereinstimmt. Der Schmelzpunkt desselben lag jedoch bei 75°, was, abweichend vom gewöhnlichen bei 44° schmelzenden Scheererit, mit der von Savi in Toscana gefundenen Varietät überein kommt. Auch *Retinit* findet sich in spröden, rothgelben Einlagerungen, und gar nicht selten sind erdige Anflüge desselben auf den Kohlen, welche in dichteren Lagen orangegelb, in dünneren grünlichgelb erscheinen und leicht daran zu erkennen sind, dafs die davon überzogenen Lamellen Alkohol sehr bald tief rothbraun färben, während die unmittelbar benachbarten Lamellen ihm höchstens einen schwachen Stich ins Gelbliche ertheilen. An einer Kohle aus der Grube Wilhelmszeche, welche ich besitze, verläuft ziemlich dick ausgeschiedener Scheererit allmälig in ein Harz von der Farbe des Retinits und von weicher wachsartiger Beschaffenheit, welches jedoch bis zu 225° erhitzt werden kann, ohne flüssig zu werden, dann aber nach dem Erkalten, bei vollkommener Auflöslichkeit in Alkohol und Aether,

*) Leonhard, die Basaltgebilde, II, 307; Hausmann, Handbuch der Mineralogie, II, 1487.

hart und spröde ist, so dafs ein Gemenge von einem flüssigen' flüchtigen Harze mit Retinit (oder vielleicht Schrötter's *Walchowit*) vorzuliegen scheint. Das ausführliche Studium dieser Harze werde ich mir demnächst angelegen seyn lassen.

Wassergehalt.

Für die technische Anwendung der Braunkohlen ist ihr Wassergehalt, die Leichtigkeit des Austrocknens, die Fähigkeit, im trocknen Zustande wieder Wasser anzuziehen, und die Temperatur, bis zu welcher sie zum Zwecke des Austrocknens erhitzt werden dürfen, von besonderer Wichtigkeit.

Die Kohlen, in denen der Wassergehalt bestimmt wurde, hatten während des Transportes von der Grube über Dillenburg hierher und durch den Aufenthalt von einigen Tagen, der bisweilen verging, ehe sie in Arbeit genommen wurden, allerdings schon einen geringen Verlust an Wasser erlitten. Jedoch konnte derselbe, da sie stets in gröfseren, zusammengepackten Massen verschickt und auch so in einem Keller aufbewahrt wurden, nur höchst unbedeutend seyn und wurde der Fehler noch dadurch verringert, dafs man stets Partieen aus der Mitte gröfserer Handstücke zur Untersuchung auswählte. Es stimmt hiermit vollkommen überein, dafs ein heller Lignit, welcher am letzten August 32,69 pC. Wasser enthielt, am 16. September noch 31,67, ein Pseudolignit am 4. Septbr mit 33,75, am 12. December noch 33,77 pC. lieferte. Ein Streben nach einer absolut genauen Wasserbestimmung möchte zudem wenig Nutzen haben, da die Quantität Wasser in den frisch aus der Grube geförderten Kohlen nicht ganz unveränderlich, sondern aufser von der äufseren Beschaffenheit der Kohlen auch noch von dem Feuchtigkeitszustande der Grube, von den Schwankungen in der Menge der Tagewasser, welche durch Gesteinszerklüftungen durchsickern, ja sogar mitunter von der Förderung der Kohlen abhängig ist, indem

die durch den Stollen geförderten häufiger herabstürzendem Wasser ausgesetzt sind, als die durch den Schacht geförderten.

Zum Behufe der Wasserbestimmung wurden ungefähr 2 Grm. der zerkleinerten Kohle im Wasserbad getrocknet, bis sie bei drei aufeinander folgenden Wägungen, zwischen denen jedesmal mehrere Stunden Zeit verflossen waren, ihr Gewicht nicht änderten. Die unten folgende Tabelle giebt die Resultate.

Für die practische Verwendung der Braunkohlen ist die Frage von Wichtigkeit, bis zu welchem Grade sie austrocknen, wenn sie an der Luft liegen. Die Grenze, bis zu welcher eine solche Austrocknung möglich ist, fällt zusammen mit derjenigen, bis zu welcher die absolut wasserleer gemachten Kohlen an feuchter Luft wieder Wasser anziehen, und um letztere zu bestimmen, wurden die im Wasserbade getrockneten Kohlen unbedeckt zuerst an der Luft und sodann in einem verschlossenen Schränkchen neben einer Schüssel mit Wasser so lange stehen gelassen, bis sie bei drei auf einander folgenden Wägungen, deren je zwei stets einen Zeitraum von acht Tagen zwischen sich hatten, ein unverändertes Gewicht zeigten. Die dritte Spalte der Tabelle giebt den Procentgehalt der auf diese Weise gewässerten Kohlen an Wasser an.

I. Helle Lignite.

Bezeichnung der Grube	Wasserprocente	Grenze d. Wasseranziehung	Nr.**)
Seegen Gottes *), unteres Lager	48,17	—	4.
Nassau, oberes Lager . . .	32,69	10,07	9.

*) Die Gruben *Mariane*, *Ludwig Haas*, *Trieschberg*, *Kohlenseegen* und *Ludwig's Zuversicht* befinden sich auf dem nordöstlichen, die *Eduard* am südlichen Abhange des Westerwaldes, alle übrigen auf dem hohen Westerwalde.

**) Diese Nummern bezeichnen die Stelle, welche die untersuchten

Bezeichnung der Grube	Wasserprocente	Grenze d. Wasseranziehung	Nr.
Victoria, oberes Lager	39,52	8,00	10.
Alexandria „ „	48,47	—	1.
Gute Hoffnung *)	38,58	10,00	11.

II. Dunkle Lignite.

Adolph	20,18	11,1	14.

III. Pseudolignite.

Seegen Gottes, oberes Lager .	41,30	—	38.
desgl. anderes Stück	38,90	—	—
desgl. unteres Lager	43,84	—	27.
Nassau, unteres Lager	46,63	—	29.
desgl. anderes Stück	36,55	—	—
desgl. oberes Lager	46,59	—	25.
Victoria, oberes Lager	33,54	12,42	31.
desgl. anderes Stück	37,60	—	—
desgl. unteres Lager	42,50	—	37.
desgl. anderes Stück	49,72	—	—
Alexandria, unteres Lager . .	36,24	—	34.
desgl. anderes Stück	41,94	13,74	—
Wilhelmsfund, oberes Lager .	32,70	14,89	—
desgl. unteres Lager	33,64	16,18	—
Oranien	34,25	14,13	—
dasselbe Stück	33,84	14,45	—
Gute Hoffnung	36,12	13,00	—

Handstücke in der weiter unten über die elementare Zusammensetzung gegebenen Tabelle einnehmen.

*) In manchen Gruben ist nur das untere Lager im Betriebe, wo daher keine weitere Bezeichnung gegeben, ist stets das untere Lager verstanden.

Bezeichnung der Grube	Wasserprocente	Grenze d. Wasseranziehung	Nr.
Eduard	27,58	14,24	—
desgl. andere Stücke . . .	33,06	13,85	—
„ „ „ . . .	35,69	14,33	—
„ „ „ . . .	33,75	15,38	—
„ „ „ . . .	29,19	12,87	—

IV. Blätterkohle.

Wilhelmsfund	24,58	8,00	50.
desgl. andere Stücke . . .	24,53	8,63	—
„ „ „ . . .	26,12	8,02	—

V. Conglomerate.

a. Conglomerate aus Ligniten und Pseudoligniten.

Nassau, oberes Lager . . .	32,59	—	—
Alexandria, oberes Lager . .	38,10	—	—
Oranien, unteres Lager . . .	33,77	14,27	—
desgl. anderes Stück . . .	34,94	14,08	—
Gute Hoffnung	34,14	14,22	39.

b. Erdige Conglomerate.

Seegen Gottes, unteres Lager .	31,93	—	—
Nassau	53,93	—	—
desgl. anderes Stück . . .	48,90	—	—
Victoria	40,72	—	47.

Herr Ludwig Koch zu Dillenburg erhielt, nach mir darüber gemachten Mittheilungen, bei drei Pseudoligniten aus der Grube *Ludwig Haas*, die frisch aus der Grube kommend gewogen und entwässert wurden, 43,2, 38,4 und 40,4 pC. Wasser.

Aus den Zahlen der Tabelle ersieht man, dafs während zwischen den hellen Ligniten und Pseudoligniten im Wassergehalt keine bemerkenswerthe Verschiedenheit herrscht, die Blätterkohle und die dunkeln Lignite weit hinter den übrigen Kohlen zurückstehen. In Beziehung auf die Wasser anziehende Kraft zeigen sich noch schärfer ausgeprägte Unterschiede, indem die Blätterkohle und die Lignite 3 bis 7 pC. weniger anziehen, als die Pseudolignite und Conglomerate.

Ein Pseudolignit wird daher an trockener Luft nie weiter als bis auf ungefähr 14 pC. Wassergehalt austrocknen können. Interessant ist die Frage nach der Zeit, in welcher die austrocknende Kohle sich dieser Grenze nähert. Ein vom Herrn Markscheider D a n n e n b e r g in Dillenburg mir übergebener Pseudolignit aus der Grube Ludwig Haas, welcher zwei Jahre im Trocknen gelegen hatte, ergab bei zwei Bestimmungen noch 19,82 und 19,85 pC. Wasser und zog 15,4, beziehungsweise 15,6 pC. wieder an; ein Conglomerat, welches 3 Jahre im Magazine und ein dunkler Lignit, welcher 6 Monate im warmen Zimmer gelegen hatten, enthielten, ersterer 18, letzterer 13,28 pC. Wasser; nach Mittheilungen des Herrn L. K o c h enthielt eine Kohle, welche 1 Jahr im Trocknen gelegen hatte, noch 22 pC., eine andere noch 19,1, eine dritte, welche 7 Jahre lang ausgetrocknet war, noch 14,8 pC. Wasser.

Bei den Versuchen mit Braunkohlen zum Puddeln, bei denen ich selbst mitgewirkt habe, und bei den von andern geleiteten, hat sich's, so weit ich die Resultate habe kennen lernen können, herausgestellt, dafs, wenigstens bei Mangel eines Generatorgebläses, die Kohlen in einem weit trocknerem Zustande verwendet werden müssen, als sich durch blofses Austrocknen an der Luft erreichen läfst. Wenn auch das Verfrischen vollkommen vor sich geht, so ist doch die zum Zusammenschweifsen der Lappen erforderliche Hitze

nicht zu erzielen. Es bereiten sich im Dillenburgischen auch bereits Unternehmungen zur künstlichen Trocknung im Grofsen vor, bei deren Ausführung die Geschwindigkeit, mit welcher die entwässerte Kohle in der Luft wieder Wasser anzieht, zu kennen von Wichtigkeit ist, damit beurtheilt werden kann, ob es zweckmäfsiger seyn wird, den Trockenofen nahe an der Grube anzulegen und so den Transport des natürlichen Wassers in den frisch geförderten Kohlen zu ersparen, oder den Trockenofen auf der Hütte zu erbauen, um die Kohlen unmittelbar aus demselben verwenden zu können. Bei den zur Erörterung dieser Frage angestellten Versuchen hat sich's herausgestellt, dafs, wenn gleich fein geschabte Braunkohlen, welche vollständig entwässert waren, in 1 Stunde 5 bis 6 pC. und in 8^h 15 pC. Wasser anzogen, compacte Stücke von etwa 1 Pfund Gewicht in 24 Stunden nur etwa 1 pC. vom Gewicht der trocknen Kohle, in 6 Tagen 3 bis 5 pC. und in 4 Wochen 5 bis 9 pC. Wasser anzogen. Die Kohlen waren freilich im letztern Falle nicht vollkommen entwässert, sondern hatten nur in einem bis spät Abends geheizten Trockenschranke bis zur Annahme eines constanten Gewichtes gelegen, allein dieser Umstand möchte gerade mit den in der Praxis, wo eine vollständige Entwässerung weder ausführbar noch räthlich seyn wird, herrschenden Verhältnissen übereinstimmen.

Eine andere wichtige Frage ist die nach der Temperatur, bis zu welcher zum Zwecke der Trocknung die Braunkohlen höchstens, ohne dafs eine Zersetzung eintritt, erhitzt werden dürfen. Die Versuche in dieser Richtung wurden angestellt durch Erhitzung der vollkommen getrockneten Kohlen in einem Luftbad (von der Form eines Schränkchens), in welches gleichzeitig ein Thermometer hineinragte, und durch constante Unterhaltung einer bestimmten Temperatur während eines Zeitraums von 3 bis 4 Stunden. Nachstehende

Tabelle giebt die Resultate der Versuche, wobei zu bemerken, dafs zwischen 1 und 3 Grm. fein pulverisirter Kohle angewendet wurden. Man ersieht daraus, dafs eine Erhitzung über 100° nicht rathsam seyn wird.

Es betrug der gesammte Gewichtsverlust nach Einwirkung einer Temperatur	Heller Lignit aus der Grube Mariane Nr. 2*)	Heller Lignit aus der Grube Christiane Nr. 6	Heller Lignit aus der Grube Hermannszeche Nr. 5. Sehr harzreich	Dunkler Lignit aus der Grube Adolph Nr. 14	Pseudolignit aus der Grube Mariane Nr. 36	Pseudolignit aus der Grube Triesch-berg Nr. 32	Pseudolignit aus der Grube Hermannszeche Nr. 33	Conglomerat aus der Grube Christiane, Lignit und Pseudolignit Nr. 40
	pC.	pC.	pC.	pC.	pC.	pC.	pC.	pC.
von 125° .	0,09	0,05	0,94	0,38	0,81	1,09	0,24	0,94
und von 125° in weitern 3 St.			2,23		1,08			
und von 125° in weitern 3 St.			2,92					
und von 150° .	0,79	0,54	5,70	0,88	3,23	2,83	1,10	1,29
und von 150° in weitern 3 St.	1,27	0,74			3,96			
und von 175° .	3,81	2,81		2,83			2,86	3,1

(Schlufs der Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber die Producte der Destillation der Weinsäure;

von *C. Völckel.*

Das Verhalten der Weinsäure bei dem Erhitzen war schon oft der Gegenstand von chemischen Untersuchungen. Braconnot, Fremy, Laurent und Gerhardt untersuchten die Veränderungen, welche die Weinsäure erleidet, wenn dieselbe vorsichtig geschmolzen wird und längere Zeit

*) Die Nummern beziehen sich, wie oben, auf die später folgende Tabelle über die elementare Zusammensetzung.

dieser Temperatur ausgesetzt bleibt. Nach Fremy verliert die bei 100° C. getrocknete Weinsäure bei dem Erhitzen auf 150° C. nichts an Gewicht. Die Weinsäure schmilzt nach demselben zwischen 160 und 170° C., die krystallisirte Weinsäure : $C_8H_4O_{10} + 2\,HO$ geht hierbei zuerst unter Verlust von $\frac{1}{2}$ HO in Tartralsäure, sodann unter Verlust von 1 HO in Tartrelsäure, uud zuletzt unter Verlust von 2 HO in wasserfreie Weinsäure : $C_8H_4O_{10}$ über.

Laurent und Gerhardt fanden dagegen, dafs die Weinsäure bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Schmelzen ohne Gewichtsverlust in Metaweinsäure übergeht. Wird die Weinsäure längere Zeit im Schmelzen erhalten, so entsteht nach denselben die Isoweinsäure, und bei stärkerer Hitze die Isotartridsäure : $C_8H_4O_{10}$, die mit der wasserfreien Weinsäure isomer ist, aber in Verbindung mit Basen 1 Aeq. Wasser abgiebt.

Obgleich diese Untersuchungen im Einzelnen von einander abweichen, so ergeben sie doch im Allgemeinen das gleiche Resultat : die Weinsäure verliert nämlich durch die erste Einwirkung der Wärme nur Wasser. Sowie aber die Weinsäure nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt wird, erleidet dieselbe eine weitere Zersetzung.

Ueber die hierbei entstehenden Zersetzungsproducte sind nur partielle Untersuchungen ausgeführt worden; allein diese zusammen geben doch kein klares Bild von dem ganzen Verlaufe der Zersetzung der Weinsäure. Die zuerst von V. Rose entdeckte Brenzweinsäure wurde von Göbel, Gruner, Weniselos, Pelouze und zuletzt von Arppe näher untersucht. Berzelius fand unter den Destillationsproducten der Weinsäure nebst Essigsäure noch eine flüchtige Säure, die Brenztraubensäure. Bei der Zersetzung der Weinsäure entstehen ferner nach den genannten Forschern verschiedene Gase und flüchtige Oele.

Da die Weinsäure bei dem Erhitzen einen ähnlichen Geruch verbreitet, wie der Zucker, so war zu vermuthen, dafs die flüchtigen Oele, welche bei dem Erhitzen der Weinsäure sich bilden, identisch seyen mit den Oelen, welche bei der Destillation des Zuckers entstehen. Diefs war der Grund, dafs ich eine neue Untersuchung der Destillationsproducte der Weinsäure vornahm.

Erhitzt man die Weinsäure im Oelbade über den Schmelzpunkt, so geräth sie ins Kochen. Es destillirt zuerst schwach saures Wasser über. Bei steigender Temperatur nimmt der Säuregehalt des Destillats zu. Die bis 200° C. übergehende saure Flüssigkeit ist vollkommen farblos und läfst bei dem Verdampfen unter der Luftpumpe neben Aetzkali und Schwefelsäure, oder in gelinder Wärme, einen kaum merklichen Rückstand von Brenzweinsäure. Das bis 200° C. entweichende Gas ist Kohlensäure mit einer geringen Menge Kohlenoxyd. Steigt die Temperatur nach und nach auf 220° C., so wird die zuerst dünnflüssige geschmolzene Weinsäure dickflüssig, zähe und droht vermöge dieser Beschaffenheit überzusteigen, was man durch Umrühren mit einem Glasstabe, der mittelst eines durchbohrten Korkes durch den Tubulus der Retorte hindurchgeht, vermeidet. Die geschmolzene Weinsäure färbt sich zuerst gelb und dann gelbbraun. Das bis 220° C. übergehende Destillat hat einen stark sauren Geruch und Geschmack, es ist schwach gelb gefärbt, und hinterläfst nach dem Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand von gefärbter Brenzweinsäure. Das entweichende Gas besteht auch hier nur aus Kohlensäure und Kohlenoxyd. Letzteres macht ungefähr den fünften bis vierten Theil des Gases aus.

Die Zersetzung der Weinsäure ist aber, selbst wenn diese längere Zeit einer Temperatur von 220° C. ausgesetzt bleibt, doch nur sehr unvollständig. Bei stärkerem Erhitzen

färbt sich die geschmolzene Masse in der Retorte mehr, und wird zäher. Das Destillat ist nun zuerst gelb gefärbt, das zuletzt bei 300° C. Uebergehende rothbraun und dickflüssig. Die entweichenden Gase sind auch hier nur Kohlensäure und Kohlenoxyd, und zwar nahezu in dem Verhältnifs von 2 : 1. Durch wiederholte Analysen habe ich mich überzeugt, dafs hier nicht die geringste Menge von Einfach- oder Doppelt-Kohlenwasserstoff sich bildet. Das von Aetzkali nicht absorbirte Gas verbrennt nämlich mit schwach leuchtender Flamme; wasserfreie Schwefelsäure bewirkt keine Verminderung des Volumens, und bei dem Verbrennen mit Sauerstoffgas im Eudiometer verschwindet das halbe Volumen Sauerstoffgas und entsteht ein dem angewandten Volumen gleiches Volumen Kohlensäure.

Wenn man nur eine kleine Menge Weinsäure auf diese Art in dem Oelbade erhitzt, so läfst sich noch ziemlich leicht eine vollständige Zersetzung derselben durch Erhitzen bis 300° C. bewirken. Es bleibt bei dieser Temperatur nur eine sehr geringe Menge einer schwarzen kohligen Substanz zurück. Bei sehr allmäligem Erhitzen beobachtet man keine rauchigen Dämpfe; bei raschem Erhitzen dagegen zeigen sich diese, indem die grofse Menge der Kohlensäure und des Kohlenoxyds eine vollständige Condensation der Dämpfe der Flüssigkeiten verhindert. Eine gröfsere Menge Weinsäure dagegen läfst sich nicht gut im Oelbade zersetzen. Ich nahm daher, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die Zersetzungserscheinungen, sowie die gebildeten Producte die gleichen seyen, die Destillation der Weinsäure in einer geräumigen Retorte über freiem Feuer vor.

Das hierbei erhaltene Destillat hat eine schwach rothbraune Farbe, es ist vollkommen klar, und trübt sich nach Zusatz von Wasser nur ganz unbedeutend. Der Geschmack desselben ist stark sauer, der Geruch ähnlich dem der Essig-

säure, jedoch von aufgelöstem flüchtigen Oele eigenthümlich brenzlich.

Bei der Destillation in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer beobachtet man schon bei 90° C. schwaches Sieden. Das Thermometer steigt aber rasch auf 100 und 105° C. Von da steigt dasselbe langsam auf 120° C. Fast die Hälfte der Flüssigkeit geht bis zu dieser Temperatur über. Von 120° C. steigt das Thermometer wieder schneller. Während die Flüssigkeit gelblich gefärbt übergeht, färbt sich der Inhalt der Retorte mehr und mehr. Bei 180° C. bleibt eine geringe Menge eines stark rothbraun gefärbten Rückstandes, der bei dem Erkalten syrupartig wird.

Die bis 150° C. übergegangene gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde hierauf im Wasserbade destillirt. Es geht hier eine sehr geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit über, die einen starken, durchdringenden Geruch besitzt. An dem Geruche erkennt man schon die Gegenwart des Aldehyds. Mit Kali erwärmt bräunt sich dieselbe. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak zeigt sich bei dem Erwärmen ein geringer Silberspiegel.

Dem Geruche und dem ganzen Verhalten nach ist diese gelbliche Flüssigkeit identisch mit derjenigen, welche bei der Destillation des Zuckeressigs zuerst übergeht, und die aus Aldehyd, Aceton und mehreren flüchtigen gelbgefärbten, durch Alkalien leicht veränderlichen Oelen besteht.

Der nach dem Abdestilliren dieser gelblichen Flüssigkeit noch bleibende Rückstand des Destillats bis 105° C. ist noch schwach gelb gefärbt, von aufgelöstem flüchtigem Oele herrührend. Er hat einen stark saueren Geschmack. Die Säure ist gröſstentheils Essigsäure. Auſser dieser ist Brenztraubensäure, sowie in geringer Menge Essigsäure mit Assamar gepaart und Ameisensäure vorhanden, wie sich dieſs aus dem folgenden Verhalten ergiebt.

Ein Theil dieser sauren Flüssigkeit wurde mit verdünntem Kali unvollkommen neutralisirt, die noch schwach saure Flüssigkeit einige Zeit gekocht, um das flüchtige Oel zu entfernen, und hierauf die schwach gefärbte Flüssigkeit mit Kali übersättigt. Die Flüssigkeit färbte sich jetzt stark braun, und Säuren schieden eine kleine Menge einer braunen Substanz ab. Dieses Verhalten entspricht ganz dem der gepaarten Essigsäure, die im Zucker- und Holzessige vorhanden ist.

Ein anderer Theil wurde in der Wärme mit feingeriebener Kreide neutralisirt. Die erhaltene, schwach gelb gefärbte Kalklösung reducirte bei dem Erwärmen salpetersaures Silberoxyd unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure.

Ein dritter Theil wurde mit Bleioxyd unvollständig gesättigt, worauf sich nach einiger Zeit brenztraubensaures Bleioxyd abschied.

Die von 105 bis 120° C. übergehende saure, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit besteht gröfstentheils aus Essigsäure; sie enthält aber, und zwar in gröfserer Menge, als die vorhergehende, Brenztraubensäure. Die gelbe Farbe rührt von einer geringen Menge eines durch Alkalien leicht veränderlichen Oels her. Bei nochmaliger Destillation dieser Flüssigkeit verflüchtigt sich das gelbe Oel mit den ersten Theilen der destillirenden sauren Flüssigkeit; die bis 110° C. übergehende Flüssigkeit ist gelb gefärbt, die von 110 bis 120° C. farblos.

Sättigt man das Destillat von 105 bis 120° C., nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, bei gewöhnlicher Temperatur mit frisch gefälltem, noch feuchtem kohlensaurem Bleioxyd, oder besser mit reinem Bleioxyd, indem sich letzteres schneller auflöst — mit der Vorsicht, dafs die Lösung noch deutlich sauer reagirt — so scheidet sich nach einiger Zeit brenztraubensaures Bleioxyd als ein weifses körniges Pulver ab. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit enthält sehr viel essigsaures Bleioxyd aufgelöst. Man erhält letzteres rein,

wenn man die Flüssigkeit in der Wärme mit Bleioxyd sättigt, bis sie nicht mehr sauer reagirt, von der kleinen Menge basisch brenztraubensauren Bleioxyds abfiltrirt, das überschüssige Bleioxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und die Bleilösung concentrirt. Bei dem Erkalten krystallisirt das essigsaure Bleioxyd in schwach gelblich gefärbten Krystallen, die durch Umkrystallisiren leicht farblos erhalten werden können.

0,676 Grm. dieses Bleisalzes, bei 100° Grm. getrocknet, gaben 0,361 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

0,7035 Grm. desselben gaben 0,472 Grm. Blei und Bleioxyd, entsprechend 0,482 Grm. Bleioxyd.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff . . .	300,00	14,76	14,56
3 „	Wasserstoff . . .	37,50	1,83	1,89
3 „	Sauerstoff	300,00	14,76	15,03
1 „	Bleioxyd	1394,64	68,65	68,52
1 Aeq.	essigsaures Bleioxyd	2032,14	100,00	100,00.

Die von 120 bis 130° C. übergehende saure Flüssigkeit besteht, wie die vorhergehende, nur aus Essigsäure und mit etwas Wasser verdünnter Brenztraubensäure, von denen letztere überwiegt.

Die saure Flüssigkeit, welche von 130 bis 180° C. überdestillirt, besteht fast nur aus Brenztraubensäure. Weiter unten werde ich auf dieselbe speciell wieder zurückkommen.

Bei 180° C. bleibt, wie oben angegeben wurde, ein geringer rothbrauner syrupartiger Rückstand.

Wird die Destillation desselben weiter fortgesetzt, so geht zwischen 180 und 190° C. Brenztraubensäure mit Brenzweinsäure über. Letztere erhält man durch Verdunsten der Brenztraubensäure unter der Luftpumpe, oder bei gelinder Wärme.

Erhitzt man den bei 190° C. bleibenden Rückstand noch stärker, so wird er gänzlich zersetzt. Es destillirt eine stark

gefärbte saure Flüssigkeit über, die sich bei dem Vermischen mit Wasser trübt, und ein schweres gelbes Oel abscheidet. Im Rückstand bleibt zuletzt Kohle.

Das schwere gelbe Oel besteht zum Theil aus wasserfreier Brenzweinsäure, da bei längerer Berührung mit dem Wasser ein grofser Theil des Oels unter Bildung von wasserhaltiger Brenzweinsäure verschwindet, zum Theil aus Furfurol und anderen flüchtigen Oelen, die leichter als Wasser sind. Destillirt man nämlich das Oel mit Wasser, so gehen zuerst Oeltropfen über, die gelb gefärbt und leichter als Wasser sind; hierauf folgen Oeltropfen, die im Wasser untersinken, und ganz den Geruch des Furfurols besitzen.

Es wäre mir nicht möglich gewesen, aus der geringen Menge dieser Oele ihre wahre Natur zu ermitteln, wenn ich dieselben nicht in gröfserer Menge aus den Destillationsproducten des Zuckers erhalten hätte. Eine genaue Vergleichung des Verhaltens gegen Kali erwies ihre völlige Identität.

Vermischt man dagegen den bei 180° C. bleibenden syrupartigen Rückstand mit Wasser, so scheidet sich eine weiche, rothbraune Substanz aus, die, wenn sie einige Male mit Wasser ausgekocht wird, bei dem Erkalten fest wird. Diese rothbraune Substanz ist nach dem ganzen Verhalten identisch mit der aus dem Zuckertheer abgeschiedenen; sie löst sich nämlich leicht mit rothbrauner Farbe in Alkohol und Aetzkali.

Wird die von der rothbraunen Substanz abfiltrirte saure Flüssigkeit mit feingeriebener Kreide neutralisirt, und die Kalklösung bei gelinder Wärme abgedampft, so bleibt ein amorphes gefärbtes Kalksalz zurück. Behandelt man dasselbe mit Aether, so färbt sich dieser gelb, und nach dem Verdunsten desselben bleibt etwas Assamar zurück.

Unter den Zersetzungsproducten der Weinsäure finden sich demnach sämmtliche Zersetzungsproducte des Zuckers, aber nur in geringer Menge.

Eine Auflösung des braunen amorphen Kalksalzes giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelbbraunen Niederschlag. Dieser wurde nach dem Auswaschen mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit ist gelb gefärbt. Nach der Concentration unter der Luftpumpe bleibt ein gelbgefärbter saurer Syrup zurück, worin sich auch einige Krystalle von Brenzweinsäure finden. Von dieser läfst sich die syrupartige Säure trennen, wenn man den sauren Syrup in Wasser wieder auflöst und mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es entsteht sogleich ein gelblich gefärbter Niederschlag. Die Brenzweinsäure bleibt, da sie eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd nicht fällt, in Auflösung. Wird der Bleiniederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe ein nur wenig gefärbter Syrup zurück. Diese syrupartige Säure ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein Zersetzungsproduct der Brenztraubensäure.

Brenztraubensäure.

Die Brenztraubensäure wurde von Berzelius *) bei der Untersuchung der Destillationsproducte der Weinsäure entdeckt. Sie ist, wie im Vorhergehenden bemerkt wurde, hauptsächlich in dem Theil der Destillationsproducte der Weinsäure enthalten, der bei nochmaliger Destillation von 130 bis 180° übergeht. Sie macht, wie bereits Berzelius fand, nebst der Essigsäure die Hauptmenge der Destillationsproducte der Weinsäure aus. Ihre Zusammensetzung: $C_6H_3O_5 + HO$ wurde von Berzelius aus den Analysen des Natron- und Silbersalzes ermittelt. Die freie Säure wurde von Berzelius nicht analysirt. Auch ist das, was Berzelius als

*) Pogg. Ann. XXXVI, 1.

Brenztraubensäure beschreibt, nur ein Zersetzungs- oder richtiger Umsetzungsproduct der Brenztraubensäure und nicht die reine Brenztraubensäure.

Die Brenztraubensäure ist nach Berzelius: „Ein zäher, schwach gelber Syrup, der auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume kein Zeichen der Krystallisation oder weiterer Concentration liefert. Diese syrupartige Säure hat in der Kälte keinen Geruch, erwärmt aber einen stechend sauren, einigermafsen dem der Salzsäure ähnlich; ihr Geschmack ist scharf sauer, hinterher erregt sie aber im Schlunde einen bitteren. Mit Wasser, Alkohol und Aether läfst sie sich in allen Verhältnissen mischen.“

Nach Berzelius kann man, um die Brenztraubensäure in diesem Zustande zu erhalten, zwei Wege einschlagen. Der einfachste ist der, das saure Destillat der Weinsäure zu destilliren und die umdestillirte Säure im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure abzudunsten, bis zur Consistenz eines Syrups, der nicht mehr fliefst und sich zu Fäden ausziehen läfst, worauf er nicht weiter mehr concentrirt werden kann.

Der andere Weg besteht darin, dafs man die umdestillirte Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd sättigt, und das in Form eines körnigen Pulvers erhaltene brenztraubensaure Bleioxyd, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit möglichst wenigem Wasser anrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene saure farblose Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe concentrirt, wobei sie aber schwach gelb wird.

Es ist klar, dafs die auf diese Art erhaltene syrupartige Brenztraubensäure nicht als solche in dem flüchtigen sauren Destillationsproducte der Weinsäure enthalten seyn kann; denn diese syrupartige Säure ist nicht im Geringsten flüchtig; sie zersetzt sich bei dem Erhitzen.

Die Brenztraubensäure, wie sie sich in dem sauren Destillationsproducte der Weinsäure findet, ist eine vollkommen flüchtige Flüssigkeit von 1,288 spec. Gewicht bei 18° C. Sie hat einen nicht gar starken, dem der Essigsäure ähnlichen Geruch, und brennenden Geschmack. Ihr Siedepunkt liegt bei 165° C. Man erhält die Brenztraubensäure auf folgende Weise in reinem Zustande:

Bei der Destillation des flüssigen sauren Zersetzungsproducts der Weinsäure wird die von 140 bis 180° C. übergehende Säure besonders aufgefangen, dieselbe nochmals umdestillirt und das von 150 bis 170° C. Uebergehende wieder gesondert. Dieser Theil der Säure wird nochmals destillirt *) und die von 165 bis 170° C. übergehende Säure besonders aufgefangen. Die von 165 bis 170° C. übergehende, schwach gelb gefärbte Säure giebt bei der Analyse etwas weniger Kohlenstoff, dagegen mehr Wasserstoff und Sauerstoff, als der Formel: $C_6H_3O_5$, HO entspricht. Es rührt diefs daher, dafs die Brenztraubensäure bei dem Siedepunkte sich in geringer Menge zersetzt, wobei etwas wasserhaltigere Säure entsteht. Man erhält jedoch die Brenztraubensäure sehr leicht ganz rein, wenn man die von 165 bis 170° C. destillirende Säure einige Tage unter der Luftpumpe neben concentrirter Schwefelsäure und festem Aetzkali stehen, und einen Theil der Säure (ungefähr den 4. Theil) auf diese Art verdunsten läfst. Die zurückbleibende Säure hat alsdann das oben angegebene spec. Gewicht. Die Analysen derselben führen zu der Formel: $C_6H_4O_6$ = $C_6H_3O_5$, HO.

I. 0,3385 Grm. gaben 0,507 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

*) Diese wiederholten Destillationen haben zum Zweck, eine kleine Menge Brenzweinsäure zurückzuhalten. Die von 150 bis 165° C. überdestillirende, etwas wasserhaltigere Säure enthält auch noch eine kleine Menge Essigsäure.

II. 0,308 Grm. gaben 0,460 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

III. 0,261 Grm. gaben 0,390 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
6 Aeq.	Kohlenstoff	450	40,90	40,85	40,74	40,77
4 „	Wasserstoff	50	4,54	4,78	4,71	4,67
6 „	Sauerstoff	600	54,56	54,37	54,55	54,56
1 Aeq.	wasserhaltige Brenztraubensäure	1100	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese ganz concentrirte wasserhaltige Brenztraubensäure hat, wie oben angegeben wurde, eine schwach gelbe Farbe; die mit Wasser verdünnte Säure aber ist farblos. Ebenso sind die Salze derselben ungefärbt. Ich mufs es nun unentschieden lassen, ob diese gelbe Farbe der Brenztraubensäure eigenthümlich ist, oder nur von einer sehr geringen Menge Furfurol herrührt, das fast den gleichen Siedepunkt, wie die Brenztraubensäure hat. Die Brenztraubensäure ist ein leicht veränderlicher Körper. Bei jeder Destillation wird ein kleiner Theil derselben zersetzt; es entweicht etwas Kohlensäure und es bleibt ein geringer gefärbter, syrupartiger, saurer Rückstand. Diese Veränderung durch die Wärme ist auch die Ursache des steigenden Siedepunkts. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen verdunstet sie dagegen ohne Rückstand. Einige Tropfen auf einem Uhrglase lassen bei dem Verdunsten unter der Luftpumpe oder im Wasserbade nicht den geringsten Rückstand. Eine verdünnte Säure aber erleidet bei längerem Stehen eine geringe Zersetzung; es bleibt nach dem Verdunsten ein geringer gefärbter saurer Syrup zurück. Von dieser Zersetzung der Säure rührt der gefärbte saure Syrup her, den Berzelius nach dem Verdunsten der umdestillirten Destillationsproducte

der Weinsäure bei gelinder Wärme oder unter der Luftpumpe erhielt.

In concentrirter Salpetersäure löst sich die Brenztraubensäure ohne sichtbare Zersetzung auf; bei dem Erwärmen dagegen erfolgt eine sehr heftige Einwirkung. Es bildet sich hier, wie bei dem Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure, Oxalsäure. Salzsäure ist ohne Wirkung. Bei dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich eine schwache Erwärmung und eine geringe Färbung. Bei dem Erhitzen dieser Mischung erfolgt eine Zersetzung; es entweicht Kohlensäure und zuletzt mit dieser schweflige Säure.

Die Brenztraubensäure ist eine starke Säure; sie zersetzt die essigsauren Salze, wie bereits Berzelius fand. Die Salze der Brenztraubensäure können mit wenigen Ausnahmen leicht im krystallisirten Zustand erhalten werden. Diese Salze wurden von Berzelius so vollständig untersucht, dafs ich dieser Untersuchung fast nichts beizufügen habe. Obgleich nun Berzelius nicht genau angiebt, aus welcher Säure er die krystallisirten Salze erhalten hat, so geht doch aus der Beschreibung der Darstellung mehrerer, besonders des krystallisirten brenztraubensauren Natrons, hervor, dafs er sich zu ihrer Darstellung nicht der syrupartigen nicht flüchtigen Säure bediente, sondern die flüssige Brenztraubensäure gebrauchte, die er durch Umdestilliren der Destillationsproducte der Weinsäure erhielt, wobei er sehr wahrscheinlich das zuerst Uebergehende, das gröfstentheils aus Essigsäure besteht, absonderte. Ich habe die von Berzelius beschriebenen krystallisirten Salze aus der reinen Brenztraubensäure, von der obige Analysen sind, nach dem von Berzelius angegebenen Verfahren erhalten. Man kann zur Darstellung der Salze auch ebensogut die etwas wässerige Brenztraubensäure, welche von 140 bis 160° C. überdestillirt, anwenden. Die in Wasser unlöslichen brenztraubensauren

Salze, z. B. das brenztraubensaure Bleioxyd, erhält man am einfachsten durch Vermischen der mit Wasser verdünnten Brenztraubensäure mit einer Lösung der essigsauren Salze. Es erfolgt zwar sogleich kein Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheidet sich das unlösliche brenztraubensaure Salz ab. Die in Wasser löslichen brenztraubensauren Salze erhält man, wie Berzelius angiebt, durch Auflösen der Oxyde oder der kohlensauren Salze in verdünnter Brenztraubensäure und Verdunsten der erhaltenen Lösung. Man mufs bei dem Auflösen und Verdunsten jede Erwärmung vermeiden, da die meisten brenztraubensauren Salze dadurch leicht verändert werden. Das Verdunsten geschieht am besten unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Wird eine verdünnte Lösung von einem krystallisirten Salze längere Zeit gekocht, so krystallisirt dasselbe nicht mehr. Nach dem Verdunsten erhält man ein amorphes, gelb gefärbtes Salz. Diese amorphen Salze erhält man gleich unmittelbar durch Sättigen der syrupartigen Säure mit einer Basis und Verdunsten der Lösung.

Die ganz concentrirte flüchtige Brenztraubensäure giebt in Verbindung mit Basen 1 Aeq. Wasser ab, wie sich diefs aus den folgenden Analysen des Silber- und Bleisalzes ergiebt.

Nach Berzelius ist das Silbersalz nach der Formel $C_6H_3O_5$, AgO zusammengesetzt.

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff . .	450,00	18,46	18,36
3 „	Wasserstoff . .	37,50	1,53	1,49
5 „	Sauerstoff . .	500,00	20,53	20,86
1 „	Silberoxyd . .	1449,66	59,48	59,29
		2437,16	100,00	100,00.

Bei der Analyse des brenztraubensauren Bleioxyds erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,4825 Grm., bei 100° C. *) getrocknet, gaben 0,329 Grm. Kohlensäure und 0,074 Grm. Wasser.

II. 0,453 Grm. derselben Substanz gaben 0,361 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 58,67 pC. Bleioxyd.

III. 0,583 Grm. der Bleiverbindung, von einer anderen Darstellung, gaben 0,404 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser.

IV. 0,388 Grm. derselben Substanz gaben 0,309 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 58,60 pC. Bleioxyd.

V. 0,580 Grm. von einer dritten Darstellung gaben 0,397 Grm. Kohlensäure und 0,094 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I. u. II.	III. u. IV.	V.
6 Aeq.	Kohlenstoff	450,00	18,89	18,60	18,89	18,67
3 „	Wasserstoff	37,50	1,57	1,69	1,64	1,79
5 „	Sauerstoff	500,00	20,99	21,04	20,87	
1 „	Bleioxyd	1394,64	58,55	58,67	58,60	
		2382,14	100,00	100,00	100,00.	

Berzelius bestimmte bei der Analyse des Bleisalzes nur den Gehalt an Bleioxyd, und da er diesen etwas geringer fand, als ihn obige Analysen ergaben, so nahm er in dem bei 100° C. getrockneten brenztraubensauren Bleioxyd noch 1 Aeq. Wasser an. Nach obigen Analysen aber ist das bei 100° C. getrocknete brenztraubensaure Bleioxyd wasserfrei.

Die Brenztraubensäure läfst sich aus ihren Salzen nicht mehr unverändert abscheiden. Zersetzt man z. B. das brenztraubensaure Bleioxyd, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff, so ist die von dem Schwefelblei abfiltrirte

*) Das farblose Bleisalz nimmt bei dieser Temperatur eine schwach gelbe Farbe an.

saure Flüssigkeit, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, vollkommen geruchlos. Bei dem Verdunsten unter der Luftpumpe färbt sie sich schwach gelb, sowie sie concentrirt ist, und es bleibt zuletzt ein saurer, schwach gelb gefärbter Syrup zurück, von den Eigenschaften und dem Verhalten, wie sie der Brenztraubensäure nach Berzelius zukommen.

Diese syrupartige Säure giebt mit den Basen nur amorphe, etwas gefärbte Salze, wie sie auch entstehen, wenn man die krystallisirten brenztraubensauren Salze, in Wasser gelöst, einige Zeit kocht, oder die verdünnten Lösungen derselben nur längere Zeit stehen und bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läfst.

Die syrupartige Säure giebt mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd sogleich einen schwach gelbgefärbten, flockigen Niederschlag.

Die Analysen dieser Bleiverbindung von verschiedener Darstellung und verschiedener, ungleich concentrirter Säure gaben keine übereinstimmenden Resultate. Der Kohlenstoff schwankte zwischen 19 und 21 pC., der Gehalt an Bleioxyd von 54,5 bis 57,8 pC. Einige Analysen ergaben für dieses Bleisalz fast dieselbe Zusammensetzung, wie für das reine brenztraubensaure Bleioxyd. Es scheint mir demnach wahrscheinlich, dafs die Brenztraubensäure, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, zuerst nur eine Umänderung erleide. Die gebildete syrupartige Säure, wird aber, sobald sie anfängt concentrirt zu werden, in geringer Menge zersetzt, was sich durch die Färbung zu erkennen giebt.

Dieselbe Umänderung mit geringer Zersetzung erleidet die flüchtige Brenztraubensäure bei jeder Destillation, wie bereits oben angegeben wurde.

Erhitzt man die syrupartige Säure über 200° C., so wird dieselbe noch weiter zersetzt; es entweicht Kohlensäure, es

destillirt Brenzweinsäure über, während der Rückstand mehr und mehr sich färbt. Setzt man, ehe die Zersetzung vollständig ist, Wasser zu dem ganz dickflüssigen, stark gefärbten Rückstand, so scheidet sich ein brauner Körper ab. Bei weiterem Erhitzen wird auch dieser zersetzt und liefert dieselben Zersetzungsproducte, wie der Zucker. Die syrupartige Brenztraubensäure zersetzt sich demnach bei dem Erhitzen in Kohlensäure und zwei Kohlehydrate, von denen das eine, die Brenzweinsäure : $C_5H_3O_3$, HO, sich gröfstentheils unzersetzt verflüchtigt, das andere in einen braunen Körper übergeht, der bei dem Erhitzen dieselben Producte wie der Zucker giebt. Dieser braune Körper hat eine ähnliche Farbe, wie der bei dem Kochen von Zucker oder Assamar mit Salzsäure erhaltene. Sehen wir fürs Erste von diesen secundären Zersetzungen ab, so finden wir, dafs die Weinsäure bei dem Erhitzen zwei von einander ganz unabhängige Zersetzungen erleidet. Die wasserfreie Weinsäure : $C_8H_4O_{10}$, zersetzt sich einerseits in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Essigsäure, anderseits in Kohlensäure und Brenztraubensäure.

1 Aeq. wasserfreie Weinsäure zerfällt in 1 Aeq. wasserhaltige Essigsäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Kohlenoxyd :

$$C_8H_4O_{10} = C_4H_4O_4 + 2\ CO_2 + 2\ CO.$$

1 Aeq. wasserfreie Weinsäure zerfällt in 1 Aeq. wasserhaltige Brenztraubensäure und 2 Aeq. Kohlensäure :

$$C_8H_4O_{10} = C_6H_4O_6 + 2\ CO_2.$$

Es hängt nun von verschiedenen Umständen ab, ob die eine oder die andere Zersetzung überwiegt. Je langsamer, oder bei je niederer Temperatur die Zersetzung der Weinsäure erfolgt, desto mehr zeigt sich letztere Zersetzung der Weinsäure in Kohlensäure und Brenztraubensäure. Je rascher dagegen die Zersetzung der Weinsäure geschieht, je mehr hierbei die Temperatur gesteigert wird, desto mehr

Kohlenoxyd findet sich in dem entweichenden Gase, und desto mehr Essigsäure in dem flüssigen Destillate.

Der gröfste Theil der gebildeten Brenztraubensäure entweicht unzersetzt; ein kleiner Theil aber wird in syrupartige Brenztraubensäure umgeändert. Letztere erleidet wieder die oben erwähnten Zersetzungen in Kohlensäure, Brenzweinsäure u. s. w. Es erklärt sich hieraus die Färbung der Weinsäure bei der Destillation, die Bildung von braunen Körpern, wenn die Destillation der Weinsäure nicht bis zu Ende getrieben wird, oder der geringe Rückstand von Kohle, wenn die Destillation noch weiter fortgesetzt wird. In diesem Falle findet sich in dem zuletzt entweichenden Gase auch Einfach-Kohlenwasserstoff.

Die Brenzweinsäure : $C_5H_3O_3$, HO, ist demnach ein Zersetzungsproduct der syrupartigen Brenztraubensäure. Sie findet sich auch nur in sehr geringer Menge in den Destillationsproducten der Weinsäure. Hier stimmen meine Beobachtungen ganz mit denen von Berzelius und Arppe überein und weichen von denen von Pelouze ab.

Die Brenzweinsäure entsteht in gröfserer Menge, wenn die Weinsäure mit Platinmohr oder gepulvertem Bimsstein destillirt wird, wie zuerst Reiset und Millon beobachteten. Man erhält bei Anwendung von gepulvertem Bimsstein nach Arppe ungefähr 7 pC. von dem Gewichte der Weinsäure an Brenzweinsäure. Bei der Destillation der Weinsäure mit Bimsstein erleidet die Weinsäure fast nur die Zersetzung in Kohlensäure und Brenztraubensäure; allein der gröfste Theil der Brenztraubensäure wird durch die Gegenwart des Bimssteins umgeändert und hierauf zersetzt. In dem entweichenden Gase findet sich aufser Kohlensäure nur eine sehr geringe Menge Kohlenoxyd. Das Destillat ist zu Anfang farblos, wird aber später gefärbt und unklar. Auf der Oberfläche sammelt

sich eine kleine Menge gefärbten Oels an. Auf Zusatz von Wasser trübt sich das Destillat noch mehr. Es enthält, wie auch Arppe fand, nur eine geringe Menge Essigsäure. Wird das erhaltene Destillat erhitzt, so geht zuerst eine schwach saure, gelbgefärbte wässerige Flüssigkeit über, mit Oeltropfen, die zuerst leichter als Wasser sind, während die folgenden im Wasser untersinken. Bei genauer Untersuchung wurden auch hier sämmtliche Zersetzungsproducte des Zuckers aufgefunden.

Das bei steigender Temperatur Uebergehende ist verdünnte Brenztraubensäure. Bei hinlänglicher Concentration erstarrt der Rückstand bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse von gefärbter Brenzweinsäure.

Es entsteht bei der Destillation der Weinsäure mit Bimsstein eine grofse Menge brauner Substanz, von der sich, wenn die Destillation der Weinsäure nicht zuweit fortgesetzt wurde, ein kleiner Theil in Alkohol und Aetzkali auflöst. Am Boden der Retorte ist dieselbe aber meistens verkohlt.

Die in Alkohol und Aetzkali mit rothbrauner Farbe lösliche rothbraune Substanz giebt, nach einer früheren Untersuchung, bei der Analyse mehr Wasserstoff, als nothwendig ist, mit dem Sauerstoff Wasser zu bilden. Ihre Bildung aus Kohlehydraten läfst sich durch das Austreten von Ameisensäure erklären. Die kleine Menge Ameisensäure, die man unter den Destillationsproducten der Weinsäure findet, mag diese für sich oder mit Bimsstein destillirt worden seyn, hängt wahrscheinlich mit der Bildung der rothbraunen Substanz zusammen. Vielleicht verbindet sich auch Kohlenoxyd in dem Momente, als es frei wird, mit den Elementen des Wassers zu Ameisensäure.

Aus den Destillationsproducten der neutralen weinsauren Salze scheint hervorzugehen, dafs die Weinsäure hier

dieselbe Zersetzung erleide, wie bei der Destillation mit Bimsstein.

Ueber die Electricitätserregung durch lebende Pflanzen;

von *H. Buff.*

Die Fähigkeit lebender Pflanzen, Electricität zu entwickeln, ist wiederholt behauptet und wieder bezweifelt worden. Nach Pouillet *) sollte Electricität von dieser Quelle abstammend sogar eine bedeutende Dichtigkeit annehmen können. Er hatte wohlisolirte Schalen mit Gartenerde gefüllt, und liefs nach einander verschiedene Saamen, wie Kresse, Weizen, Klee u. s. w. darin aufkeimen und wachsen. Er fand dann, dafs während der Entwicklung dieser Pflanzen negative Electricität in den Schalen in solcher Menge sich ansammeln und auf den Condensator übertragen liefs, dafs dadurch die Goldblättchen des Electrometers bis zu 1 Zoll und darüber auseinander getrieben wurden. Positive mufste also in gleichem Verhältnisse in die Luft übergegangen seyn. Diese Versuche sind von Riefs **) wiederholt, aber nicht bestätigt worden. Spuren von Electricität bemerkte er zwar häufig; sie waren aber keineswegs von constanter Art, und Controlversuche mit unbesäeter Erde machten sehr wahrscheinlich, dafs diese Anzeigen von Electricitätserregung nicht von der Vegetation herrührten.

Veranlassungen zu electrischen Erregungen müssen gleichwohl in jeder Pflanze, ja selbst in den einzelnen Pflanzen-

---

*) Ann. chim. phys. XXXV, 401; Pogg. Ann. XI, 430.

**) Pogg. Ann. LXIX, 288.

theilen vorkommen, schon aus dem Grunde, weil die in denselben sich bewegenden Flüssigkeiten nicht überall von gleicher Beschaffenheit sind. Hierauf hat schon vor längerer Zeit Donné *) aufmerksam gemacht. Ausgedehntere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind in den letzten Jahren von Wartmann **) und Becquerel †) angestellt worden. Das experimentelle Verfahren dieser Physiker bestand darin: gleichartige Platinspitzen oder Platinstreifen, welche die Ausläufer eines Galvanometerdrahts bildeten, mit den Stellen einer Pflanze, über deren electrische Beziehungen sie sich unterrichten wollten, in Berührung zu bringen und dann die Wirkung auf die Nadel zu beobachten. Die Resultate, zu welchen beide Physiker gelangten, waren im Wesentlichen übereinstimmend.

Mit allen Theilen der Pflanzen und in den verschiedenen Jahreszeiten erhielten sie electrische Ströme. In ein und demselben Querschnitte holzartiger Pflanzen ging der Strom in der Richtung vom Splint durch die Berührungsstelle zur frischen Rinde. Rinde und Splint zeigten sich dagegen negativ in Beziehung zum Kern. Die der Wurzel näher liegenden Theile des saftigen Theils der Rinde (parenchyme) verhielten sich negativ electrisch gegen höher liegende Theile; die im Splint (cambium) aufsteigenden Säfte negativ gegen die in den Blättern befindlichen. Splint und Blätter stehen also in derselben Beziehung wie Splint und Rinde; ein Resultat, welches Becquerel als ganz entsprechend mit der Natur des Saftes, welcher in der frischen Rinde und in den Blättern circulirt, betrachtet.

---

*) Ann. chim. phys. LVII, 412.

**) Arch. phys. nat. XV, 301.

†) Ann. chim. phys. [3] XXXI, 40.

War die eine Platinspitze in den Boden gesenkt, in welchem eine Pflanze wurzelte, die andere in Berührung mit den Blättern, oder auch in die Rinde gebohrt, so ergab sich aus der Richtung des Stroms, dafs die Erde mit einem Ueberschusse von positiver Electricität, Rinde und Blätter der Pflanze mit negativer Electricität beladen waren. Befand sich die zweite Platinspitze im Holz in der Nähe des Marks einer Pflanze oder im Mark selbst, so entstand gar kein Strom.

Becquerel folgerte aus diesen Ergebnissen seiner Versuche, dafs die oben erwähnten Beobachtungen Pouillet's nur für die erste Periode des Wachsthums der Pflanzen Geltung haben können, dafs dagegen nach vollendetem Aufkeimen, durch Vermittelung des aufsteigenden Saftes, positive Electricität von der Pflanze in die Erde strömt und negative durch die Verdunstung in der Luft zerstreut wird; dafs demnach der Pflanzenwuchs im entgegengesetzten Sinne der Ursachen wirkt, durch welche gewöhnlich die Luft positiv, die Erde negativ electrisirt wird. Endlich hält er für wahrscheinlich, dafs sich im Innern jeder Pflanze geschlossene Ströme bewegen, welche von der Rinde gegen den Kern gerichtet sind, in diesem sich herabsenken und in den Flüssigkeiten der Rinde wieder aufsteigen. Zu den electrischen Beziehungen nach Aufsen tragen diese inneren Ströme nach seiner Meinung nichts bei.

Das Daseyn solcher geschlossener Ströme im Innern der Pflanzen hat auch Wartmann angenommen. Eben so ist er mit Becquerel einverstanden, dafs Blätter und Rinde in Beziehung zu dem Boden negativ electrisch seyen.

Ungeachtet der in fast allen Punkten übereinstimmenden Beobachtungen dieser beiden Physiker, kann ich doch die allgemeinen Folgerungen, welche sie daraus gezogen haben, keineswegs für berechtigt halten, weil sie in Folge ihrer Methode stets ein fremdes Element der Wirksamkeit in den

Kreis ihrer Untersuchungen eingeführt haben, dessen Einfluſs theils ganz unbeachtet blieb, theils auch von dem der Pflanzentheile aufeinander nicht hinlänglich gesondert werden konnte. Es ist allgemein bekannt, obschon von einigen Physikern der chemisch-electrischen Schule nicht genügend beachtet, daſs Platin in Berührung mit verschiedenartigen Flüssigkeiten eine ungleiche Erregung erfährt. Die Summe oder die Differenz dieser Wirkungen muſste nothwendig die Quantität, und konnte möglicherweise auch die Qualität des gesuchten Hauptresultates verändern. Zudem weiſs man, daſs Platindrähte, wie gleichartig sie auch seyn mögen, in ein und dieselbe Flüssigkeit getaucht schon dadurch eine Störung des electrischen Gleichgewichtes herbeiführen, daſs der eine früher als der andere benetzt wurde. Die von Wartmann und Becquerel mitgetheilten Beobachtungen, so richtig sie an und für sich seyn mögen, geben daher keine Aufschlüsse zur Beantwortung der Frage : ob die Pflanzen im natürlichen Zustande und bei freiem Wachsthum Electricität ausscheiden.

Um das electrische Verhalten einer Pflanze, so wie es in der Natur stattfindet, kennen zu lernen, ist es unumgänglich, dieselbe gegenüber den Prüfungsapparaten in eine Lage zu bringen, wodurch sie aus ihren natürlichen Beziehungen möglichst wenig entfernt wird. Nun verbreiten sich die Wurzeln üppig wachsender Pflanzen gewöhnlich in feuchter Erde. Die Oberflächen ihrer Blätter sind häufig benetzt, und selbst dann, wenn sie sich trocken anfühlen, gewöhnlich doch hygroscopisch feucht. Ich betrachtete daher als am meisten übereinstimmend mit dem natürlichen Verhältnisse einer Pflanze, wenn diejenigen äuſseren und inneren Theile derselben, deren electrische Beziehungen geprüft werden sollten, unmittelbar nur mit Wasser in Berührung gesetzt wurden.

Darauf gründete sich die folgende Einrichtung des Prüfungsapparates. Zwei Bechergläser waren bis zu ½ Zoll über

den Boden mit Quecksilber und darüber bis nahe zum Rande mit Wasser gefüllt. Platindrähte in Glasröhren eingeschmolzen tauchten mit den gut amalgamirten Enden, die nur einige Linien lang aus dem Glase hervortraten, in das Quecksilber und waren andererseits mit den Enden des Multiplicatordrahts verknüpft. Um die so gebildete Kette von Leitern zu schliefsen, bedurfte es nur, einen beliebigen anderen Leiter gleichzeitig in die beiden Wasserbehälter zu tauchen.

Wurde nun diese Schliefsung mittelst eines Streifens nassen Löschpapiers bewerkstelligt, so blieb die Nadel unbeweglich. Ein geringer Zusatz von Kochsalz oder Säure oder Pflanzensaft in das eine oder andere Glasgefäfs bewirkte eine Ablenkung der Nadel. Durch Erneuerung des Wassers, oder auch schon dadurch, dafs die Flüssigkeiten beider Becher wohl durchmischt und dann wieder vertheilt wurden, stellte sich das Gleichgewicht wieder her. Schütteln der Flüssigkeit, welches, wenn Platinstreifen eintauchen, wie bekannt, sogleich eine electrische Erregung hervorruft, blieb hier ohne Einflufs, weil keine unbenetzten Metallflächen vorhanden waren, welche durch die Schwankungen der flüssigen Oberfläche benetzt werden konnten. Hatte man durch den mit nassem Löschpapier geschlossenen Kreis einen electrischen Strom geleitet, z. B. durch vorübergehenden Einflufs eines galvanischen Elementes, so wurden zwar die Quecksilberspiegel polarisirt, ähnlich wie Platinplatten unter gleichen Umständen. Die Polarisirung war aber viel weniger stark, und das Gleichgewicht, wenn es nicht bald von selbst wieder eintrat, konnte schon durch Bewegung des Quecksilbers mit einem Glasstabe leicht wieder hergestellt werden.

Um den electrischen Zustand einer Pflanze zu prüfen, wurde dieselbe an die Stelle des nassen Löschpapiers zwischen beide Flüssigkeiten gebracht. Nach Beendigung des Versuchs schlofs man den leitenden Kreis wieder mit dem

Papier, um versichert zu seyn, dafs vor dem Beginne eines neuen Versuchs jeder fremdartige störende Einflufs entfernt worden war.

Zunächst wurden verschiedene Pflanzen mit den Wurzeln ausgehoben und letztere in fliefsendem Wasser sorgfältig von anhängendem Erdreich gereinigt; dann die Wurzeln sammt anhängenden Fasern in die Flüssigkeit des einen Bechers, ein Theil der unverletzten Blätter in die Flüssigkeit des andern Bechers eingetaucht. Es trat stets eine bald mehr bald weniger starke Ablenkung ein. Nachdem man sich die Richtung derselben bemerkt hatte, wurde der Versuch unterbrochen, und in einem folgenden die Pflanze umgekehrt, d. h. ihre Wurzel nunmehr in den Becher gesenkt, in welchem sich vorher die Blätter befunden hatten. Der Strom, insofern er von einer electrischen Erregung der Pflanze abhängig war, mufste dadurch die umgekehrte Richtung annehmen. Auf diese Weise ist eine ziemlich grofse Anzahl Pflanzen, alle in frischem Zustande, untersucht worden. Kleine Aepfel-, Pflaumen- und Tannenbäumchen, Rosenschöfslinge, Wolfsmilch, Kreuzkraut (Senecio vulgaris), Rüben (Beta und Daucus carota), Sauerklee (Oxalis stricta), Reseda, Viola tricolor, Veilchen, Erdbeeren, Taback, verschiedene Gräser, Hauswurz, Agave americana, Cactus opuntia, Acropera Laddigesii (eine Orchidea) und andere mehr. Die Galvanometernadel wurde, wie gesagt, jedesmal abgelenkt; bald waren es nur wenige Grade, bald grofse Bögen; der Sinn der Ablenkung blieb aber in allen Fällen derselbe, nämlich einen Strom verrathend, der durch die Pflanze *von den Wurzeln nach den Blättern* lief. Da die gewählten Pflanzen nicht alle gleich saftig waren, nicht alle gleiche Länge und Querschnitte hatten, nicht alle dem Wasser gleiche Berührungsflächen bieten konnten, so war eine sehr grofse Ungleichheit im Leitungswiderstande vorauszusehen. Die Ungleichheit der Stromstärken beruhte,

jedenfalls zu einem grofsen Theile auf diesem Grunde, denn die Gröfse des Ausschlags konnte in vielen Fällen sehr bedeutend dadurch vermehrt werden, dafs man mehrere Pflanzen derselben Art in gleichem Sinne neben einander legte. Nur bei einigen sehr trockenen Pflanzen, wie bei Haide (Erica urceolaris) und bei den harzigen war dieses Hülfsmittel nothwendig, um die Richtung des Stroms mit voller Sicherheit zu erkennen.

In gleicher Weise, wie die ganzen Pflanzen, wurden einzelne Aeste oder Zweige, Stängel und Blätter untersucht. Diejenige Stelle, wo der abgerissene oder abgeschnittene Theil mit der ganzen Pflanze in Verbindung gestanden hatte, tauchte (zuweilen erst nach Entfernung der äufsersten Rinde) in das eine Glasgefäfs, die Blätter, häufig auch nur ein einzelnes Blatt in das andere Gefäfs. Der Strom blieb in keinem Falle aus und seine Richtung ging immer von der verletzten Stelle, z. B. dem Blattstiele, zur Aufsenfläche der Blätter.

Die mannichfaltigsten Pflanzenarten sind in Beziehung auf dieses Verhalten geprüft worden. Aufser den vorher schon genannten führe ich noch an: Eiche, Hainbuche, Nufsbaum, Weide, Silberpappel, Tulpenbaum (Paulonia imperialis), Ahorn, Oleander, Johannisbeerstrauch, Theestrauch, Spiräa, Rebe, Fichte, Cypresse, Pinus lanceolata, Wachholder, Kohl, Rettig, Mohn, Kapuciner (Tropaeolum majus), Sedum tectorum und hybridum, Acropera Laddigesii, Farrenkräuter. Ich unterlasse noch vieler anderer Erwähnung zu thun, denn auch nicht in einem einzigen Falle fand sich eine Ausnahme von der oben angegebenen Regel.

Diese Ströme traten zum Vorschein, mochte nun der Abschnitt oder die Bruchstelle vor dem Eintauchen oder erst nachher im Wasser gebildet seyn. Abgerissene Zweige, die mehrere Tage lang im Wasser gestanden hatten, ja halb

welke und abgefallene Blätter wirkten noch immer, zwar weniger kräftig, aber in gleichem Sinne wie die frischesten.

Die Wirkung zeigte sich nicht immer augenblicklich, hielt aber bei sehr allmäliger Abnahme lange Zeit an. Mehrmals blieb die Kette unter dem Einflusse derselben Pflanze während einiger Stunden geschlossen, ohne dafs ein Erlöschen des Stroms wahrgenommen werden konnte.

Entblöfste man das Innere einer Pflanze an irgend einer Stelle, mochte es am unteren oder oberen Theile des Stammes, oder eines Zweiges seyn, und brachte man dann diese verletzte Stelle in Berührung mit dem Wasser des einen Bechers, entweder unmittelbar oder durch Vermittlung von nassem Löschpapier, während in das andere Wasser ein oder mehrere unverletzte Blätter (gleichgültig übrigens, wo sie an der Pflanze oder dem Pflanzentheile anhingen) eintauchten, so entstand ein electrischer Strom in der Richtung von der verwundeten Stelle zu den Blättern.

Zwei an derselben Pflanze hängende Blätter in die beiden Becher getaucht, erzeugten keine Ablenkung der Nadel, oder doch keine deren Richtung sich voraussehen liefs. War aber an dem einen Blatt ein Stück abgerissen, war insbesondere die Rippe verletzt, und kam diese Stelle in Berührung mit dem Wasser, so wurde in der Pflanze ein Strom von ganz bestimmter Richtung erregt; er ging nämlich vom versehrten zum unversehrten Blatte. Ja, wenn ein und dasselbe Blatt die Verbindung beider Flüssigkeiten vermittelte, doch so, dafs das Stielende aufserhalb blieb, so konnte man durch Einritzen der einen oder andern eingetauchten Stelle einen Strom bewirken, der dann regelmäfsig vom verletzten zum unverletzten Blatttheile wanderte.

Aus diesen verschiedenen Versuchen geht aufs Deutlichste hervor, dafs die beobachteten electrischen Ströme keine

ursprünglich in den Pflanzen vorhandenen seyn konnten, da man es in der Gewalt hatte, dieselben aufwärts, abwärts oder auch zur Seite zu leiten. Ihre Richtung im Innern hing ganz von dem willkürlichen Umstande ab, durch welches Blatt der leitende Kreis, in welchen ein Theil der Pflanze eintrat, geschlossen wurde.

Ganz so wie die grünen Blätter verhielten sich Blüthen und Blumen, und ebenso verschiedene Früchte, wie Pflaumen, Aepfel, Trauben, Berbericen, die Beeren von Ligustrum vulgare, die Hülsen von Wicken und Radischen u. a. m. D. h. waren sie unverletzt und noch mit dem Stiel versehen, so bewegte sich die Electricität vom eingetauchten Stielende zur eingetauchten Aufsenfläche der Frucht. Diese Richtung blieb unverändert, wenn man an einer Stelle der Pflaume oder des Apfels u. s. w. die Epidermis abgelöst hatte und nunmehr diese Stelle anstatt des Stielendes mit dem Wasser des einen Glases in Berührung brachte.

Auch die noch frische, junge Rinde zeigte das Verhalten der Blätter. Jede noch unversehrte Stelle verhielt sich positiv electrisch zu einer verwundeten desselben Zweigs oder Stängels, mochte nun die erstere oberhalb oder unterhalb der letzteren liegen.

Schon die unmittelbar unter der Epidermis befindlichen Theile sind negativ electrisch, bezogen zu beliebigen Theilen der grünen Aufsenfläche der Pflanze. Entfernt man die Rinde bis zur Bildungsschicht, so ist auch diese negativ gegen die Aufsenfläche. Dasselbe gilt für die unter dem Splint liegende noch saftige Holzmasse bis zum Kern oder zum Mark.

Auch bei einigen Wurzeln, insbesondere bei Rettig und Rüben, ging der Strom von den Wurzelfasern oder von dem blofs gelegten Innern zur Aufsenfläche. Bei mehreren andern liefs sich dieselbe Wirkung nicht mit gleicher Entschiedenheit erkennen.

Mehrere Schwämme, welche der Untersuchung unterworfen worden sind : Agaricus campestris, Agaricus nudus, Agaricus muscarius und Lycoperdon gematum, machten keine Ausnahme von dem bei andern Pflanzen gefundenen Verhalten. Die Oberfläche des Huts, die Aufsenfläche des Stiels sind positiv, das ganze Innere bis zu den Wurzelenden negativ electrisch.

Es ergiebt sich somit als ganz allgemein geltende Regel : *dafs die Wurzeln und alle inneren mit Saft erfüllten Theile der Pflanzen sich in einem dauernd negativ electrischen Zustande befinden, während die feuchten oder befeuchteten Aufsenflächen der frischen Zweige, Blätter, Blumen und Früchte dauernd positiv electrisch sind.*

Die Anwendung von reinem Wasser in den beiden Bechergläsern ist nicht gerade eine nothwendige Bedingung zum Gelingen der Versuche, auf welche diese Folgerungen gestützt sind. Nur mufs es in beiden ganz gleichartig seyn.

Ich erwartete anfangs, dafs ein electrischer Unterschied der Pflanzen von unten nach oben stattfinden müsse. Zwischen den Aufsenflächen unter sich, oder den inneren Theilen unter sich, traten jedoch keine Wirkungen ein, welche zu dieser Annahme mit Sicherheit berechtigen konnten. Störungen des electrischen Gleichgewichtes kamen zwar öfter vor. Da sie aber bald in dem einen, bald in dem andern Sinne wahrgenommen wurden, so mochten zufällige kleine Verletzungen an dieser oder jener Seite die Veranlassung gegeben haben. War an einem Zweige sowohl am oberen wie unteren Ende eine Schnittfläche, so bedurfte es in mehreren Fällen nur, die eine derselben auszusaugen, um eine geringe electrische Strömung gegen diese Stelle zu bewirken.

Ein bestimmt ausgeprägter, dauernder electrischer Ge-

gensatz findet sich demnach nur zwischen den Flüssigkeiten im Innern der Pflanzen und der äufsersten, die noch frischen Zweige und Blätter umschliefsenden Hülle, der Epidermis.

Dieser Ueberzug enthält bekanntlich einen wachsartigen Stoff, der ihm die Eigenschaft ertheilt, den Durchgang der sauren und salzigen Flüssigkeiten, welche das Innere der Pflanzen erfüllen, zu unterbrechen, ohne dafs er darum in gleichem Mafse die Fähigkeit verliert, sich zu befeuchten, Wasser durchzulassen und die Electricität zu leiten. Hierdurch ist zwischen der durch Thau und Regen mit Wasser bedeckten oder auch nur feuchten Oberfläche einer Pflanze und den Flüssigkeiten im Innern, dauernd eine scharfe Grenze gegeben, während doch die wechselseitige, unmittelbare Berührung und leitende Verbindung nicht aufhört. Alle Bedingungen einer fortdauernden electromotorischen Thätigkeit sind dadurch vorhanden; einer Thätigkeit, wodurch, wie die Erfahrung lehrt, die ganze Aufsenfläche positive, alle inneren Theile bis zu den Wurzeln herab, und diese selbst eingerechnet, negative Electricität annehmen.

Die Bedingungen des Auftretens dieser erregenden Kraft lassen sich künstlich herbeiführen. Zwei Bäusche von Löschpapier wurden mit Wasser getränkt, rechtwinklig gebogen und auf eine Glasplatte gelegt, so dafs sie mit glatt abgeschnittenen Vorderflächen einander zugekehrt waren, doch ohne sich zu berühren, während ein Schenkel jedes Bausches vom Glase herabhing. Diese herabhängenden Enden tauchten in die Flüssigkeiten der beiden Glasbecher. Die Vorderfläche des einen Bausches wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und, nachdem dieser Flüssigkeit einige Zeit gelassen worden war in die Papiermasse einzudringen und sich darin auszubreiten, der andere Bausch bis zur Berührung genähert. Sogleich ging die Nadel rasch vorwärts, im Sinne eines Stromes, der sich von dem zuerst mit Säure

befeuchteten Papier durch die Berührungsstelle zu dem noch nicht gesäuerten Wasser bewegte. Die Stromkraft nahm indessen bald ab, in dem Verhältnisse, als sich die Säure nun auch in dem andern Bausche ausbreitete.

Dieser Versuch hatte ganz gleichen Erfolg, als der eine Papierbausch anstatt der Säure mit Kochsalzlösung, oder einer verdünnten Lösung von Aetzkali, oder mit dem Safte von Aepfeln oder Pflaumen befeuchtet wurde. Es scheint demnach einem ganz allgemeinen Verhalten zu entsprechen, daſs wenn eine wässerige Lösung auf beiden Seiten von Wasser begrenzt ist, zu welchem der Uebergang auf der einen Seite plötzlich, auf der andern in allmäligen Abstufungen stattfindet, das electrische Gleichgewicht gestört und der daraus erfolgende Strom nach der Seite des plötzlichen Uebergangs gerichtet wird; oder anders ausgedrückt: wenn eine wässerige Lösung in verschiedenen auf einander folgenden Schichten eine allmälig zunehmende Concentration erreicht, so ist die Summe der zwischen je zweien dieser verschiedenen Schichten stattfindenden electrischen Erregungen weniger groſs, als die Erregung zwischen reinem Wasser und der concentrirtesten dieser Schichten.

Daſs die beobachteten electrischen Ströme nur dieser Ungleichheit der auf beiden Seiten der Lösung stattfindenden electromotorischen Thätigkeit ihre Entstehung zu verdanken hatten, wird dadurch zur Gewiſsheit erhoben, daſs kein Strom gebildet wird, wenn man ein die beiden Becher verbindendes nasses Löschpapier in der Mitte mit Säure oder Salzlösung befeuchtet, so daſs diese jetzt gleichzeitig und mit gleicher Leichtigkeit nach beiden Seiten sich ausbreiten kann.

Dasselbe Verhalten, das hier auf eine kurze Zeit künstlich herbeigeführt wurde, bieten die Pflanzen in viel dauernderer Weise bei den oben beschriebenen Versuchen. Denn

während ihre Oberhaut zwischen dem unmittelbar dahinter im Zustande möglichster Concentration befindlichen Safte und dem Wasser aufserhalb eine scharfe und dauernde Grenzfläche bildet, ist durch die Wurzeln ein sehr allmäliger Uebergang zum Wasser vermittelt. Ebenso kann sich der aus einer verwundeten Stelle einer Pflanze austretende Saft in dem umgebenden Wasser ungehindert und stufenweise verbreiten.

Da hiernach die in einer Pflanze vorgehende electrische Erregung nur auf dem Unterschiede zweier, an sich schon wenig energischer Contactwirkungen beruht, so durfte man nicht auf bedeutende Spannungseffecte rechnen. Dem entsprachen die electroscopischen Versuche; denn selbst mit Hülfe des Condensators und Säulenelectroscops liefsen sich keine Ladungen von hinlänglicher Gröfse erhalten, um dieselben als ganz unabhängig von den mancherlei zufälligen Einflüssen betrachten zu dürfen. Durch Bildung einer zusammengesetzten Pflanzenkette ist es gleichwohl gelungen, Spannungseffecte hervorzurufen, die unzweifelhaft nur von dieser Quelle abhängig seyn konnten. Jedes unverletzte Blatt bildet vom Stielende zur Aufsenfläche gleichsam ein galvanisches Element. Es bedurfte also nur, eine Anzahl Blätter in geeigneter Weise zu einer Reihe zu ordnen, um eine zusammengesetzte galvanische Kette zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 12 Gläser mit Wasser gefüllt und in jedes eine ebenfalls Wasser enthaltende Thonzelle gestellt. Saftige und so lange Blätter, dafs sich damit bequem ein Bogen bilden liefs, der in je zwei Gläser reichte, wurden dann in gleichem Sinne geordnet, das Stielende in das Wasser einer Thonzelle, die Blattspitze in das Wasser des folgenden Glases eintauchend. In dem ersten Glase, welches den Stiel des ersten Blattes enthielt,

mufste sich also negative Electricität von 12facher Dichtigkeit, in dem zwölften Glase, welches die Spitze des letzten Blattes aufgenommen hatte, mufste sich positive Electricität von 12facher Dichtigkeit ansammeln lassen. Wirklich bekam man jetzt mit Condensator und Säulenelectroscop sehr bestimmte Wirkungen, deren Gröfse mit der Anzahl Paare ganz deutlich zunahm. Indessen war die Kraft der ganzen Kette noch immer sehr gering und mochte kaum die Hälfte von der eines galvanischen Zink-Kupfer-Wasserelementes betragen. Diese Versuche sind zwar bei schon sehr vorgerückter Jahreszeit (in der Mitte October) angestellt worden. Doch habe ich keinen genügenden Grund zur Voraussetzung, dafs sie im Frühjahr oder Sommer bedeutend anders ausgefallen seyn würden, und halte defshalb nicht für wahrscheinlich, dafs unter dem Einflusse der Pflanzenelectricität allein so starke Spannungen erzeugt werden können, als Pouillet bei seinem Verfahren erhalten hat.

Durch die vorliegenden Thatsachen glaube ich bewiesen zu haben: dafs die ganze grüne und blattartige Oberfläche der Pflanzen sich in einem dauernd positiv electrischen Zustande befindet, während die inneren Flüssigkeiten und die Wurzeln negativ electrisch sind; dafs die electromotorische Kraft, welche diese electrische Ausscheidung bedingt, äufserst gering ist, mit dem Vegetationsprocesse unmittelbar in keinem Zusammenhange steht und nur von dem chemischen Gegensatze des Wassers zu den Pflanzensäften abhängig ist.

Ueber v. Waltershausen's Theorie der Gesteinsbildung;

von *R. Bunsen.*

Von Sartorius v. Waltershausen ist neuerdings eine Schrift über die vulkanischen Gesteine von Sicilien und Island *) erschienen, die sehr dankenswerthe Beiträge zu den Analysen liefert, welche wir über die Vorkommnisse jener beiden Inseln bereits besitzen. Der Verfasser hat an diese Analysen eine Reihe von Speculationen geknüpft, über deren Bedeutung er sich zu Anfang der Vorrede in folgenden Worten ausspricht :

„Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen, welche seit fast fünf Jahren meine ganze Thätigkeit in Anspruch genommen hat, behandelt einen der wichtigsten Punkte der Geologie, den Ursprung und die Beschaffenheit der neuern krystallinischen Gesteine, ihren Zusammenhang mit ältern verwandten Formationen und ihre metamorphischen Umwandlungen, welche sie einstmals gröfstentheils unter dem Spiegel der See erlitten haben. Um sie möglichst allgemein zur Lösung zu bringen, habe ich den Weg der exacten Forschung, der andere Naturwissenschaften längst reformirt und in ein neues Studium ihrer Entwickelung geführt hat, auch in der Geologie, wo er bis jetzt kaum noch betreten worden, anzubahnen gewagt."

Bei den grofsen Erwartungen, zu denen diese einleitenden Worte den bisherigen Bestrebungen der chemischen Geologie gegenüber berechtigen, scheint mir eine kurze Be-

---

*) Ueber die vulkanischen Gesteine in Sicilien und Island und ihre submarine Umbildung. Göttingen, Dieterich'sche Buchhandlung. 1853.

sprechung der in der erwähnten Schrift entwickelten Ansichten um so nöthiger, als die Geognosten und Mineralogen solche ihnen auf dem Gebiete der Chemie erwachsende Früchte, besonders wenn sie, wie hier, in der Form von mathematischen Ausdrücken geboten werden, nicht immer mit der kritischen Vorsicht, welche der Gegenstand erheischt, aufzunehmen oder abzuweisen pflegen.

Aus diesem Grunde und in der Ueberzeugung, dafs sich die Wissenschaft einzig und allein nur solchen Richtungen öffnen darf, die, abgesehen von jeder, selbst der exactesten mathematischen Form, vor Allem auf fehlerfreien Prämissen und Schlüssen beruhen, erschien es mir nützlich, die ihres mathematischen Gewandes entkleideten Principien, mit welchen v. Waltershausen einen exacteren Weg der geologischen Naturforschung anzubahnen hofft, mit wenigen Worten zu beleuchten.

Bekanntlich läfst sich aus jedem Gestein, das einer beliebigen Mischung von $\dddot{Si}$, $\dddot{R}$ und $\dot{R}$ entspricht, eine unabsehbare Menge von bekannten und unbekannten Mineralkörpern berechnen, die in gewissen Quantitätsverhältnissen zusammenaddirt, immer wieder die Zusammensetzung der ursprünglichen Gesteinsmasse geben, aus der man sie ableitete. Solche Berechnungen, denen das Feld einer unbegrenzten Willkür offen steht, erscheinen so lange als völlig inhaltleere Rechenexempel, als es nicht mit unzweifelhafter Gewifsheit feststeht, dafs die Mineralkörper, welche man auf diesem Wege aus Gesteinsgemengen berechnet, auch wirklich und zwar *einzig* und *allein* darin auftreten. Man pflegt daher jetzt nur in so fern auf derartige Rechnungen noch Werth zu legen, als sie sich auf Gesteine beziehen, die

1) nur solche Mineralsubstanzen enthalten, deren sämmtliche namentlich vicarirende Bestandtheile für jeden speciellen Fall zuvor durch die Analyse ermittelt worden, die

2) aus deutlich individualisirten Fossilien bestehen, und die

3) in ihrer Dichtigkeit mit dem Mittel der den einzelnen Gemengtheilen entsprechenden specifischen Gewichte im Einklang stehen.

v. Waltershausen ist bemüht gewesen, diese vor Alters sehr beliebt gewesene Methode von Neuem zur Geltung zu bringen, indem er sie als den Grundpfeiler einer neuen Theorie der Gesteinsbildung hinstellt, dabei aber auf jene drei Controlbedingungen verzichtet, mit deren Hülfe man bisher nur allein der blofsen leeren Rechnungsform eine physikalische Bedeutung unterlegen zu können geglaubt hat.

Er betrachtet nämlich die nicht metamorphischen Gesteine der Vulkanperiode, selbst solche, die durch kein Mittel einen Gehalt an Magneteisen, Olivin, Augit und Feldspath erkennen lassen, ein für allemal nur als Gemenge von eben diesen vier Mineralsubstanzen, und zwar aus dem einzigen Grunde, weil diese vier Substanzen vorzugsweise als Aussonderungen in den vulkanischen Gebirgsmassen überhaupt auftreten.

Dieser ersten Prämisse fügt er noch die zweite hinzu, dafs es nur einen einzigen, aus zwei anderen entstandenen Feldspath giebt, dessen Kieselerdegehalt je nach dem Bedarf der Rechnung beliebig zwischen 42 und 48 pC. gewählt werden kann.

An diese beiden Voraussetzungen knüpft sich endlich noch eine Schlufsfolge, die man allerdings in einer Arbeit von so elegant mathematischer Form am wenigsten hätte erwarten sollen, weil sie auf einer mifsverstandenen Anwendung des Probabilitätscalcüls beruht:

Wir berechnen nämlich, ganz wie es auch von v. Waltershausen geschieht, unsere Formeln aus der Sauerstoffsumme der vicarirenden Bestandtheile, und gelangen dadurch zu dem Ausdruck der atomistischen Formel, unabhängig von

den Schwankungen der isomorphen Vertretung. Um über diese Aufschlufs zu erhalten, bedarf es bekanntlich für jeden einzelnen Fall einer besonderen Analyse.

Dieser Analysen glaubt v. Waltershausen nach Bedarf überhoben zu seyn, wenn er aus andern vorhandenen Analysen das Mittel zieht und dieses als den Ausdruck der eben gesuchten Zusammensetzung ansieht.

Aber die Menge eines vicarirenden Bestandtheils ist keine um einen bestimmten Werth schwankende, sondern eine innerhalb gewisser Grenzen völlig variabele Gröfse, variabel etwa, wie die Lebensdauer der Menschen. Die Menge eines vicarirenden Bestandtheils aus Mittelzahlen verschiedener Mineralzusammensetzungen ableiten, heifst daher, die unbekannte Lebensdauer eines Menschen aus der bekannten Lebensdauer anderer berechnen. Beide Schlufsfolgen sind nur darin verschieden, dafs die eine sich auf Sachen, die andere auf Personen bezieht.

Ein Chemiker, der auf solche Fehlschlüsse Systeme baut, läfst sich dem Nationalökonomen vergleichen, der eine neue Ordnung der Dinge auf die Annahme gründen will, dafs alle Menschen keine andere Lebensdauer erreichen, als die mittlere.

Wenn man schon in den Fundamenten einer Theorie solchen Fehlschlüssen begegnet, so mufs man es mit Hinblick auf die daran geknüpften mühevollen Rechnungen auf das Lebhafteste bedauern, dafs deren Urheber im Vertrauen auf den Werth seiner Ansichten es ganz unterlassen hat, die Ergebnisse seiner Speculationen mit dem entscheidenden Ausspruche des Versuchs zusammenzuhalten. Die Schrift selbst bietet dazu fast auf jeder Seite Gelegenheit dar:

S. 136 wird folgende aus der neuen Theorie berechnete Zusammensetzung des von mir untersuchten Obsidians vom Krafla mitgetheilt:

Feldspath	92,77
Augit	3,88
Magneteisen	2,08
	98,73.

Eben so wird S. 369 für den von Abich untersuchten Obsidianporphyr vom grofsen Ararat die Zusammensetzung berechnet :

Feldspath	96,35
Magneteisen	3,03
	99,38.

Hätte Herr v. Waltershausen eines dieser Gesteine der Magnetnadel genähert, er würde sich leicht haben überzeugen können, dafs sie gar nicht magnetisch sind, nicht mehr wenigstens als ein Stück Holz. Mischt man aber dem pulverisirten Gestein nicht zwei, sondern nur ein Zehntel Procent Magneteisen bei, so bewirkt es an der Magnetnadel die erheblichsten Winkelablenkungen. Fehlt aber das Magneteisen, so mufs auch die Feldspath- und Augitmenge falsch und mithin die ganze Rechnung eine illusorische seyn.

Für den dioritähnlichen Porphyr von Besobsdal giebt die Theorie :

Feldspath	96,42
Magneteisen	3,47
	99,89.

Die wirklich von Abich beobachtete Zusammensetzung des untersuchten Handstücks entspricht aber einem Gemenge von häufigen Quarzkörnern, mit Albit, Glimmer oder Hornblende in einer hornsteinähnlichen Grundmasse. Also auch hier nur leere Zahlen!

Für das Gipfelgestein vom Elbrouz (I.) und für zwei Gipfelgesteine des Kasbek (II. III.) berechnet v. Waltershausen :

	I.	II.	III.
Feldspath	92,71	89,79	91,00
Augit	0,00	4,17	3,29
Olivin	2,81	1,89	1,66
Magneteisen	4,72	3,83	4,08
	100,24	99,68	100,13.

Alle diese untersuchten Gesteine enthalten aber gar keinen erkennbaren Olivin, sondern neben dem Feldspath und Magneteisen noch Hornblende und Glimmer.

Noch lehrreicher ist die S. 145 nach der Theorie berechnete Zusammensetzung der von Dr. Genth untersuchten Thjörsá Lava und des darin enthaltenen Feldspaths. Offenbar ist es Herrn v. Waltershausen hier ergangen, wie mit seinen Beobachtungen über die Grenze der Salmiakbildung am Hekla *). Hätte er seinen Blick von den Zahlen der excerpirten Analyse nur bis auf das allernächststehende Blatt der Genth'schen Abhandlung hinübergleiten lassen, er würde dort den Todtenschein seiner ganzen Theorie in deutlicher Zahlenschrift haben lesen können. Genth hat nämlich diesen berechneten Feldspath wirklich analysirt und giebt dort für denselben im Mittel aus drei Versuchen die nachstehende Zusammensetzung (I.), der ich die theoretische Berechnung zur Vergleichung beifüge :

	Wirklich gefunden	Nach v. Waltershausen's Theorie berechnet	Differenz
Kieselerde	48,36	56,653	+ 8,293
Thonerde	30,59	26,398	— 4,192
Eisenoxyd	1,37	1,746	+ 0,376
Kalkerde	17,16	12,179	— 4,981
Magnesia	0,97	0,520	— 0,450
Natron	1,13	2,156	+ 1,026
Kali	0,26	0,348	— 0,272
	99,84	100,000.	

Doch genug der Belege.

*) Diese Ann. LXV, 74.

Ein solches Spiel mit Zahlen, das jeder physikalischen Unterlage und Bedeutung entbehrt, mag unter algebraischen Rechnungsbeispielen am Orte seyn; in eine wissenschaftliche Arbeit gehört es nicht, denn eine Theorie, die völlige Willkür an die Stelle thatsächlicher Beobachtungen setzt, ist kein Fortschritt in der Wissenschaft, am wenigsten aber ein Mittel, den Weg einer exacteren Naturforschung anzubahnen.

Kein milderes Urtheil läfst sich über die Ansichten fällen, welche sich v. Waltershausen über die Natur der Feldspäthe und Palagonittuffe gebildet hat, und die als der eigentliche Kern seiner Gesteinstheorie gelten können. Da zur Begründung dieser Ansichten die eigenen Analysen nicht ausreichen, so nimmt er die Arbeiten Anderer zu Hülfe. Zu diesem Zweck stellt er hundert Feldspathanalysen verschiedener Beobachter, unter denen wir neben Mitscherlich's Namen dem von Klaproth begegnen, zusammen und nimmt dieses experimentelle Material, dessen nähere kritische Erörterung ihm bedenklich erscheint, ohne Weiteres als richtig an. Wir achten zwar das ebenmäfsige Vertrauen, weches hier in die Zuverlässigkeit von Methoden und Beobachtungen gesetzt wird, die von der Gegenwart bis zum Jahre 1815 hinabreichen, glauben jedoch, dafs wenn auch wirklich die Gewichtszusammensetzung aller jener 100 Feldspäthe mit absoluter Schärfe feststände, trotzdem der gröfste Theil derselben zur Berechnung atomistischer Formeln ganz unbrauchbar seyn könnte. In der That lehrt uns die tägliche Erfahrung in unsern Laboratorien, dafs ein aus gemengten Flüssigkeiten anschiefsender Krystall kaum jemals chemisch rein ist, dafs es vielmehr oft einer drei- bis vier- ja noch mehrmaligen Umkrystallisirung bedarf, um ein Product zu erhalten, dessen Analyse auf eine stöchiometrische Formel führt. Die Natur entbehrt bekanntlich dieser Reinigungsmethode bei der Bildung des Feldspaths und der vielen andern

Verbindungen, aus denen die gemengten plutonischen Gebirgsarten bestehen, da mit dem ersten und einzigen Act der Krystallisirung alle Mittel zu einer weiteren Reinigung des Krystalls erschöpft sind. Wir haben mehr als irgend wo bei solchen Gesteinsgemengtheilen, die gewöhnlich nicht einmal in wohlausgebildeten Krystallindividuen auftreten, solche fremde Beimengungen vorauszusetzen.

Der Weg, um deren Anwesenheit noch anders als durch den blofsen Augenschein zu entdecken, ist bekannt genug. Bei Mineralanalysen, wie bei allen unsern Untersuchungen giebt die wiederholte Uebereinstimmung der unter wechselnden Verhältnissen gefundenen Zahlenresultate mit den chemischen Fundamentalgesetzen den Mafsstab an die Hand, um die Gröfse der Verunreinigungen und damit zugleich auch den Werth oder Unwerth einer Analyse zu bestimmen. v. Waltershausen schlägt den gerade entgegengesetzten Weg ein — einen Weg, der von Allem abweicht, was man bisher in der Wissenschaft für richtig gehalten hat. Er setzt sich nämlich von vorn herein durch einen vollkommen illusorischen Schlufs *) über jeden weiteren Gedanken an die Möglichkeit einer Verunreinigung der untersuchten Materialien hinweg und hält, da er bei einem grofsen Theile der in Betracht gezogenen Analysen eine allseitige Uebereinstimmung mit den chemischen Fundamendalgesetzen vermifst, diese Fundamentalgesetze selbst für gefährdet. In

*) Erhebliche Verunreinigungen werden nämlich nicht für möglich gehalten, weil eine Beimengung von Augit oder Glimmer sich in einem höheren Mafse in $\dot{R}$ und $\dddot{\text{R}}$ als in $\dddot{\text{Si}}$ hätte zeigen müssen. Allein der Schlufs ist ein durchaus unverständlicher, da ja auch mit gleichem und noch viel gröfserem Rechte eine Beimengung von $\dddot{\text{Si}}$ angenommen werden kann. Dafs die ebendaselbst herbeigezogene Durchsichtigkeit eines Krystalls kein entscheidendes Kennzeichen für dessen Reinheit abgiebt, lehrt die tägliche Erfahrung in unsern Laboratorien.

dieser Ueberzeugung glaubt er das Aequivalentengesetz nur dadurch retten zu können, dafs er eine ganz neue Art von Isomorphismus annimmt, welche er Gruppenisomorphismus nennt. Vermöge desselben findet eine vicarirende Vertretung zweier Fedspäthe, des Anorthits ($\dot{R}_3\dddot{Si} + 3\,\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$) und des Krablits *) ($\dot{R}\dddot{Si}_2 + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_6$) Statt, und zwar mit Winkelverschiedenheiten, die sich jetzt zwar noch nicht, aber doch voraussichtlich in der Zukunft aus den Winkelgröfsen jener beiden Feldspathformen, des Anorthits und Krablits, wird bestimmen lassen. Aus dieser Annahme zieht er den Schlufs, dafs alle andere Feldspäthe, höchstens mit Ausnahme des Albits, aus der Mineralogie als selbstständige Species zu streichen sind.

Schon G. Rose hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die in ihren Formen einander sehr nahe stehenden Feldspäthe sich nur durch einen verschiedenen Kieselerdegehalt unterscheiden und durch folgende empirische Formeln ausgedrückt werden können:

Orthoklas	$3\,\dot{R}\dddot{\bar{Al}} + 12\,\dddot{Si}$
Albit	$3\,\dot{R}\dddot{\bar{Al}} + 12\,\dddot{Si}$
Oligoklas	$3\,\dot{R}\dddot{\bar{Al}} + 9\,\dddot{Si}$
Andesin	$3\,\dot{R}\dddot{\bar{Al}} + 8\,\dddot{Si}$
Labrador	$3\,\dot{R}\dddot{\bar{Al}} + 6\,\dddot{Si}$
Anorthit	$3\,\dot{R}\dddot{\bar{Al}} + 4\,\dddot{Si}$.

---

*) Dieser Krablit ist gar keine einfache Mineralsubstanz, sondern ein mechanisches Gemenge, welches kleine, oft sehr schön ausgebildete und selbst reflectorisch mefsbare Orthoklas- und Quarzkrystalle enthält, die ich durch mechanische Analyse selbst aus dem von Dr. Genth untersuchten Handstück habe scheiden können. Bereits vor mehreren Jahren wurde mir die angenehme Gelegenheit, Herrn G. Rose bei seiner Anwesenheit in Marburg diese Thatsache an den in meinem Besitze befindlichen Krablitexemplaren zu zeigen. Schlämmt man den sogenannten Krablit, so zeigen die ersten Abschlämmungen eine ganz andere Zusammensetzung, als die letzten.

Derselbe ausgezeichnete Forscher weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dafs die vorderen und hinteren Glieder dieser Formeln sich vollkommen wie zwei isomorphe Körper verhalten, und dafs aus der Heteromorphie des Leucits und Andesins, so wie aus der Gleichheit in der Form des Leucits und Spinells auf eine Uebereinstimmung in den Formen eines feldspathartigen Minerals mit einem neutralen Aluminate geschlossen werden könne. Er bemerkt aber auch zugleich, dafs man jene beiden Glieder noch nicht für isomorph halten könne, weil, abgesehen von ihrer verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzung, die Formen derselben, soweit sie ermittelt worden, sowohl unter einander als auch vom Feldspath verschieden seyen.

Nach der von G. Rose als unwissenschaftlich verworfenen Ansicht würde also isomorphe Substitution zwischen den Körpern $\dot{R}\dddot{\bar{Al}}$ und $\dddot{Si}$, nach v. Waltershausen dagegen zwischen den Körpern $(\dot{R}_3\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si})$ und $(\dot{R}\dddot{Si}_2 + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_6)$ bestehen.

Man sieht in der That nicht, wodurch sich v. Waltershausen's Ansicht von der von Rose verworfenen anders unterscheidet, als dadurch, dafs sie bei gleicher Willkürlichkeit bei weitem weniger einfach ist, ganz abgesehen davon, dafs sie sich auf das Daseyn eines in der Wirklichkeit gar nicht existirenden Feldspaths gründet.

Hält Herr v. Waltershausen eine allseitige Kritik des experimentellen Materials, auf welches sich seine Theorie der Feldspathzusammensetzung stützt, für bedenklich, so ist er in Bezug auf eine kritische Beurtheilung der in meinen Arbeiten enthaltenen Tuffanalysen um so freigebiger. Wir begegnen in dieser Kritik neben einer lobenden Anerkennung der Sorgfalt, mit welcher diese meine Analysen ohne Zweifel angestellt seyen, dem allerdings etwas unerwarteten Vor-

wurfe, dafs von mir in dem untersuchten Material eine Verunreinigung bis zu sechsthalb Procent Olivin und bis zu fünfthalb Procent kohlensaurem Kalk übersehen sey. Nun kann ich zwar Herrn v. Waltershausen die Versicherung geben, dafs ich das Material zu meinen Silicatanalysen nicht wie er in linsengrofsen Stücken anwende, sondern bis zu den kleinsten Stücken durch die ganze Masse hindurch vor der Analyse auf seine Reinheit zu prüfen pflege, und dafs sich weder mit blofsem Auge noch unter dem Mikroscop Olivin oder kohlensaurer Kalk in den von mir zur Untersuchung ausgewählten Palagonitstücken erkennen liefs, noch weniger aber ein Aufbrausen derselben mit Säuren bemerkbar war. Allein ich bescheide mich gern, dafs diese Versicherung für Herrn v. Waltershausen's Ueberzeugungen kaum von Gewicht seyn kann, denn er findet solche unsichtbare Verunreinigungen selbst da, wo alle Mittel der Chemiker und Mineralogen zu ihrer Entdeckung nicht mehr ausreichen — durch den Calcül nämlich. Da, schliefst er, in andern palagonitischen Gemischen sowohl Olivin als kohlensaurer Kalk beobachtet worden sind, so wird man sie auch in den von mir untersuchten Tuffen voraussetzen können. Dafs sie aber wirklich vorhanden waren, unterliegt keinem Zweifel, denn — man erhält eine viel bessere Uebereinstimmung unter den gefundenen Zahlen der Analyse, wenn man eine gewisse Menge Kieselerde, eine gewisse Menge Magnesia und eine gewisse Menge Kalkerde in der Form von Olivin und kohlensaurem Kalk von den wirklich gefundenen Zahlen der Analyse in Abrechnung bringt. Auf diesem in der Chemie allerdings bisher noch ungekannten Wege kann man nicht nur den Versuchen zu Hülfe kommen, sondern auch Verunreinigungen, ja sogar neue Mineralspecies entdecken, die weder dem Auge sichtbar, noch durch chemische oder physikalische

Mittel erkennbar sind. Solche corrigirte Zusammensetzungen werden im Gegensatze zu den wirklich durch den Versuch erhaltenen „*ideale*“ (S. 192) genannt und statt jener der Formelberechnung zum Grunde gelegt.

Wenn Herr v. Waltershausen eine solche Idealisirung seiner eigenen Analysen für erlaubt hält, so möchten wir unsererseits es doch von ihm als einen Act der billigsten Humanität erbitten, den unsrigen das anspruchslose Verdienst ihrer Realität zu lassen.

Doch wir haben wenig Grund, uns zu beklagen, denn Herr v. Waltershausen macht bei seinen eigenen Zahlenresultaten einen noch bei weitem schonungsloseren Gebrauch von dieser Methode der idealen Analyse. Denn er gelangt mit ihrer Hülfe sogar zu der Entdeckung, dafs in den unreinen palagonitischen Tuffgemischen, die er analysirte, nicht weniger als sechs neue Mineralspecies enthalten sind, der Palagonit nämlich, der Korit, der Hyblit, der Notit, der Siderosilicit und der Trinacrit — Alles Substanzen des Calcüls, Substanzen von unbekannten Eigenschaften.

Der Palagonittuff ist ein so unreines Gemenge unzersetzter, theilweise und völlig zersetzter. in Säuren ganz, zum Theil und gar nicht löslicher Körper, dafs ich unter 40 bis 50 Vorkommnissen kaum ein paar kleine Palagonitstücke habe auffinden können, die einen hinlänglichen Grad von Reinheit zeigten, um zur Analyse und Formelberechnung dienen zu können. Und das wird Niemanden befremden, der sich erinnert, dafs das Palagonit genannte Silicat oder Silicatgemenge das zersetzbarste aller Kieselfossilien ist, dafs es durch Essigsäure, durch Schwefelwasserstoff, dafs es schon durch reines und noch mehr durch kohlensäurehaltiges Wasser unter Verlust von Alkalien und Kieselsäure und im letzteren Falle unter Bildung von kohlensaurem Kalke zersetzt wird. Aus Tuffen, die durch ihren Gehalt an kohlensaurem

Kalk den Stempel solcher Zersetzungen an der Stirn tragen, andere, als empirische Formeln, ja sechs neue Mineralspecies, die ihrerseits wieder zur Grundlage einer neuen Zeolith-theorie dienen, durch den blofsen Calcül zu extrahiren, das ist wohl das Aeufserste, was unsere Wissenschaft bisher erlebt hat.

Da es bisher nicht üblich gewesen ist, aus der Analyse amorpher und voraussichtlich zersetzter Gesteinsmenge ganze Reihen neuer Fossilien von unbekannten Eigenschaften zu berechnen, se erscheint es gewifs verzeihlich, dafs ich den Korit, Hyblit, Notit, Siderosilicit, Trinacrit und den eigentlichen Palagonit übersehen habe. Aber eine gleiche Nachsicht wird mir in Beziehung auf den ebenfalls übersehenen Sideromelan, den siebenten neuen Mineralkörper im Palagonittuff, nicht zu Theil, da es sich bei diesem Fossil um eine wirkliche chemische Trennung handelt. Diese Trennung besteht ganz einfach in einer Behandlung des Palagonittuffs mit Salzsäure, und gründet sich auf das Verhalten des Sideromelans, welcher, wie es S. 203 der Schrift heifst, von concentrirter Salzsäure in der Wärme vollkommen zersetzt wird, *während er sehr verdünnter, welche den Palagonit aufschliefst, etwas länger widersteht.* Insofern mir dieser Sideromelan entgangen ist, hält Herr v. Waltershausen eine nochmalige Wiederholung aller meiner Bauschanalysen der Palagonittuffe für wünschenswerth (S. 201). Da er indessen selbst auf diese Arbeit verzichtet (ibid.), so möchten wir um so mehr an der Erfüllung seines Wunsches zweifeln, als sich aufser ihm wohl schwerlich ein Anderer finden dürfte, der die Kunst versteht, zwei amorphe Körper dadurch von einander zu trennen, dafs man sie der einmaligen Behandlung mit einem Lösungsmittel aussetzt, *dessen zersetzendem Einflusse der eine dieser Körper etwas länger widersteht, als der andere.* —

Den Principien einer solchen Naturforschung gegenüber kann man der Ueberzeugung nicht entgehen, dafs Herrn v. Waltershausen ausschliefslich nur die möglichste Uebereinstimmung berechneter und gefundener Zahlen als das Ziel aller seiner mühsamen Rechnungen vorgeschwebt hat. Allein wer in der blofsen Uebereinstimmung von Zahlen die Bürgschaft für den Werth einer physikalischen Theorie zu finden glaubt, der verkennt die Bedeutung einer mathematischen Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen. Denn der Naturforscher benutzt nur Formeln, deren Prämissen in der Natur und nicht auf menschlicher Willkür fufsen. Wo diese an die Stelle erfahrungsmäfsiger Nothwendigkeit tritt, wird die mathematische Formel zu einem Spiel, mit dem sich eine um so gröfsere Zahlenübereinstimmung erreichen läfst, je willkürlicher die gemachten Voraussetzungen waren.

Herrn v. Waltershausen auch auf das Gebiet der Hypothesen, die sich auf solche Methoden der Naturforschung stützen, noch weiter zu folgen — besonders da zu folgen, wo es sich um die Widersprüche handelt, in welchen seine Auffassungen mit den erfahrungsmäfsigen Ergebnissen meiner chemisch-geologischen Arbeiten stehen, wird man wohl schwerlich von mir erwarten. Ich verzichte gern darauf, sofern mir nicht eine weitere Nöthigung dazu geboten wird.

Heidelberg, den 21. October 1853.

Ueber die Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns;

von *S. Hausmann* und *J. Löwenthal.*

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden.)

Eine der Lücken auszufüllen, denen man hauptsächlich bei den Salzen des Zinnoxyds begegnet, wovon viele nur oberflächlich, manche gar nicht untersucht sind, war der Hauptzweck dieser Arbeit, deren Vollständigkeit jedoch nicht völlig erreicht werden konnte, weil die verwendbare Zeit nicht dazu ausreichte.

1. *Oxalsaures Zinnoxydul.* — Metallisches Zinn, längere Zeit in der Wärme mit Oxalsäurelösung digerirt, wurde auf der Oberfläche matt und schwärzlich. In der Flüssigkeit war Zinn kaum nachzuweisen.

Eine Lösung von Zinnchlorür in Wasser giebt mit Oxalsäure einen weifsen, krystallinisch-pulverigen Niederschlag, und in der Flüssigkeit ist nur wenig Zinnoxydul mehr enthalten. Dieses Salz ist luftbeständig, sehr wenig löslich in kaltem und heifsem Wasser, unlöslich in Oxalsäure, schwer löslich in kalten verdünnten Säuren, dagegen leicht in warmer Salz- oder Salpetersäure, in letzterer unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen. Durch fortgesetztes Erwärmen der salpetersauren Lösung scheidet sich Zinnoxyd ab. In einer warmen Lösung von Ammonsalzen ist das oxalsaure Zinnoxydul ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten zum Theil als kleine Krystalle wieder aus. Durch Trocknen bei 100° ist das Salz nicht von allem Wasser zu befreien, wovon ihm 2 bis 3 pC. hartnäckig anhängen, selbst wenn die Trockenhitze bei Anwendung eines Luftstromes auf 160 bis 180° gesteigert wurde. Beim Glühen bei Luftabschlufs bleibt Zinnoxydul mit etwas Kohle gemengt zurück.

Zur Analyse des Salzes wurde das Zinn durch Glühen, Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen in Oxyd übergeführt, die Oxalsäure mittelst Manganhyperoxyd und Schwefelsäure im Kohlensäureapparat bestimmt. — Es wurden folgende Resultate erhalten :

(I ist bei 100°, II bei 160° getrocknet.)

	I.	II.	Mittel
SnO	63,56	63,61	63,58
$\bar{O}$	33,64	33,43	33,53
HO	2,80	2,91	2,85
	100,00	99,95	99,96.

Diese Zahlen würden der Formel 3 (SnO, $\bar{O}$)+HO entsprechen, welche verlangt : 63,14 SnO; 34,02 $\bar{O}$; 2,84 HO.

Betrachtet man jedoch das Wasser nicht als chemisch gebunden, was in diesem Falle wahrscheinlich ist, so erhält man als Zusammensetzung : SnO, $\bar{O}$:

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
SnO	66,82	64,96	65,44
C_2O_3	36	35,04	34,51
	102,82	100,00	99,95.

2. *Oxalsaures Zinnoxydul-Kali.* — Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von frisch gefälltem oxalsaurem Zinnoxydul in einer concentrirten heifsen Lösung von neutralem oxalsaurem Kali. Durch Umkrystallisiren wird es rein. — Es sind wasserklare, säulenförmige Krystalle, die sich in heifsem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Weingeist nicht lösen. Säuren scheiden aus der Lösung oxalsaures Zinnoxydul ab. Das Salz hat einen auffallend süfsen, hintennach scharfen Geschmack, röthet Lackmus, und verändert sich an der Luft und bei 100° nicht.

Die Analyse, bei welcher Zinnoxydul und Kali durch Ausfällen des erstern mittelst Schwefelwasserstoffs getrennt wurden, ergab die Zusammensetzung : SnO, KO, $\bar{O}_2$, HO :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
SnO	66,82	34,27	34,68
KO	47,2	24,20	24,35
2 C_2O_3	72	36,91	36,30
HO	9	4,62	4,67
	195,02	100,00	100,00.

3. *Oxalsaures Zinnoxydul-Natron* wird auf ganz analoge Art, wie das Kalisalz, erhalten, und zeigt diesem ganz ähnliche Eigenschaften.

4. *Oxalsaures Zinnoxydul-Ammon.* — Man erhält es durch Auflösen von oxalsaurem Zinnoxydul in einer concentrirten kochenden Lösung von oxalsaurem Ammon und Versetzen der erkalteten Lösung mit Weingeist, wodurch nach längerem Stehen sternförmig gruppirte Nadeln des Doppelsalzes herauskrystallisiren, die an der Luft verwittern, sich in Wasser sehr leicht, in Weingeist nicht lösen, und ebenfalls sehr süfs schmecken. Die concentrirte Lösung scheidet bei längerem Stehen oxalsaures Zinnoxydul aus. — Die Analyse, bei welcher das Ammon nach Schlösing's Methode bestimmt wurde, ergab die Formel : SnO, NH_4O, 2 $\bar{O}$, HO :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
SnO	66,82	38,44	38,00
NH_4O	26	14,95	15,60
2 C_2O_3	72	41,42	40,52
HO	9	5,19	5,88
	173,82	100,00	100,00.

5. *Oxalsaures Zinnoxyd.* — Frisch gefälltes Zinnoxydhydrat, durch Fällen von Zinnchlorid mit schwefelsaurem Natron erhalten, löst sich in warmer Oxalsäurelösung leicht auf. Die mit Zinnoxyd nicht ganz gesättigte Lösung, welche, wie die gesättigte, am Sonnenlicht, auch bei Luftabschlufs sich blau färbt, im Dunkeln aber wieder farblos wird, liefert nach dem Eindampfen glänzend weifse Blättchen, die variable Mengen

Zinnoxyd enthalten. Durch öfteres Umkrystallisiren dieser Krystalle werden sie an Zinnnoxyd immer ärmer, bis zuletzt reine Oxalsäure herauskrystallisirt, deren Säulenform hier plattgedrückt erscheint.

Die mit Zinnoxyd gesättigte Lösung sieht etwas milchig aus, und giebt beim Eindampfen keine Krystalle, sondern eine farblose Gallerte, die zu gummiartigen Stückchen austrocknet. Diese liefern, zerrieben, ein weifses, in Wasser lösliches Pulver; ihre Zusammensetzung ist nicht constant, indem der Zinnoxydgehalt zwischen 72 und 80 pC. schwankte. Durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser wird das Salz immer basischer, indem verhältnifsmäfsig mehr Oxalsäure als Zinnoxyd aufgelöst wird. Die oxalsaure Lösung des Zinnoxydes zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten :

Viele neutrale Salzlösungen, wie die Chloride, Sulfate, Nitrate etc. der Alkalien (Ammon mit inbegriffen) geben darin weifse, in Wasser lösliche Niederschläge; oxalsaures Ammon jedoch giebt keinen Niederschlag. Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure geben in der Kälte ebenfalls weifse, im Ueberschufs von Salz- und Schwefelsäure, sowie in Wasser lösliche Niederschläge.

Alkalien und kohlensaure Alkalien geben weifse, sogleich nach der Fällung noch in Wasser lösliche Niederschläge, die jedoch unlöslich werden, wenn sie mit der Flüssigkeit einige Zeit in Berührung waren, oder mit dieser erwärmt werden. — Ammon giebt ebenfalls weifse, im Ueberschufs von Ammon wie in Wasser leicht lösliche Niederschläge. — Aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich diese nach einiger Zeit wieder ab, sind aber nunmehr nicht mehr in Ammon, wohl aber noch in Wasser löslich, in welchem sie jedoch auch unlöslich werden, wenn sie mit der ammoniakalischen Flüssigkeit längere Zeit in Berührung gewesen sind. — Die genannten, in Wasser löslichen Niederschläge trock-

nen bei 100° zu gummiartigen Stückchen aus, die nun in Wasser fast unlöslich sind, indem dieses nur etwas Oxalsäure und eine Spur Zinnoxyd entzieht. Sie lassen beim Glühen etwas Kohle, und, wenn diese verbrannt ist, hellgelbes Zinnoxyd. Die Zusammensetzung scheint bei allen eine gleiche zu seyn. Die Analyse ergab bei den durch Chlorammonium (I) und durch kalte Salpetersäure (II) erhaltenen die Formel: $6\ SnO_2, \bar{O} + 6\ HO$:

	Atomgewicht	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$6\ SnO_2$	448,92	83,30	83,64	83,28
C_2O_3	36	6,68	6,64	6,78
$6\ HO$	54	10,02	9,72	9,94
	538,92	100,00	100,00	100,00.

Anhang.

Bei den folgenden drei oxalsauren Salzen, von denen ich in Gmelin's Handbuch der Chemie keine Formeln angegeben fand, suchte ich diese zu ergänzen.

a. *Oxalsaures Manganoxydul.* — Ich bereitete es durch Zersetzen von frisch gefälltem kohlensaurem Manganoxydul mit Oxalsäure. Das bei 100° getrocknete weifse Pulver hat die Formel : $MnO, \bar{O} + 2\ HO$:

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
MnO	35,57	39,72	39,92
C_2O_3	36	40,19	39,20
$2\ HO$	18	20,09	20,88
	89,57	100,00	100,00.

b. *Oxalsaures Kupferoxyd.* — Durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Oxalsäure dargestellt. In der Flüssigkeit war nur noch sehr wenig Kupfer enthalten.

Bei 100° getrocknet besteht es aus $CuO, \bar{O} + HO$:

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
CuO	40	47,06	47,77
C_2O_3	36	42,35	41,74
HO	9	10,59	10,49
	85	100,00	100,00.

c. *Oxalsaures Silberoxyd.* — Aus salpetersaurem Silberoxyd und Oxalsäure als weifses Pulver erhalten, welches 2 pC. Wasser ($\frac{1}{3}$ Aequivalent) hartnäckig zurückbehält. Betrachtet man dieses nicht als wesentlichen Bestandtheil, so ist die Formel : AgO, $\bar{O}$:

	Atomgew.	berechnet	gefunden
AgO	116	76,31	76,83
C_2O_3	36	23,69	23,17
	152	100,00	100,00.

Ueber die Verbindungen des Eisenoxyds mit der Salpetersäure;

von *S. Hausmann.*

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden.)

Der von Schönbein ausgeführten Untersuchung der Nitrate des Eisens (Pogg. Ann. XXXIX, 141) mangelte bis jetzt die Feststellung der Formeln für dieselben, wefshalb ich versuchte, diese zu ergänzen, und zugleich die Eigenschaften jener Salze zu controliren. Ich bereitete mir dazu die von Schönbein als saures Salz beschriebenen Krystalle, indem ich die rothbraune Lösung des Eisens in Salpetersäure bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz eindampfte, mit dem halben Volumen Salpetersäure versetzte, und krystallisiren

liefs. Ich erhielt so von Mutterlauge gelb gefärbte Krystalle von prismatischer Form, deren Schmelzpunkt bei 35° C. lag, und deren sonstige Eigenschaften ganz übereinstimmten mit den von Schönbein an würfelförmigen Krystallen beobachteten, welche ganz auf dieselbe Weise dargestellt worden waren. Die durch Pressen zwischen Fliefspapier so gut als möglich getrockneten und entfärbten Krystalle wurden in der Art analysirt, dafs das Eisenoxyd mit kohlensaurem Baryt ausgefällt, im Filtrate der Baryt bestimmt, und daraus die äquivalente Menge Salpetersäure berechnet wurde.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung :

Fe_2O_3, 3 NO_5, 12 HO, also neutrales Salz.

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
Fe_2O_3	80	22,85	21,47
3 NO_5	162	46,29	46,78
12 HO	108	30,86	31,75
	350	100,00	100,00.

Eine zweite Analyse eines andern, auf gleiche Weise bereiteten Salzes gab ähnliche Resultate. Der Ueberschufs an Salpetersäure und Wasser rührt von der Schwierigkeit her, die so sehr leicht zerfliefslichen Krystalle trocken und frei von Mutterlauge zu erhalten. Die gefundene Zusammensetzung stimmt, mit Ausnahme des Wassergehaltes, mit der von Ordway erhaltenen überein (diese Ann. LXXVI, 247), dessen Bereitungsweise jedoch insofern von der meinigen abwich, als derselbe, ohne einzudampfen, durch Anwendung von starker Säure seine Krystalle darstellte, was mir bei der herrschenden Sommertemperatur nicht gelingen wollte.

Von den basischen Salzen, die ich darstellte, konnte ich bei folgenden dreien eine Formel feststellen.

1) Das eine basische Salz erhielt ich aus der sehr concentrirten salpetersauren Eisenoxydlösung, durch Vermischen mit so viel Wasser, dafs die dunkelrothe Farbe in eine sehr

hellrothgelbe überging, Erhitzen zum Kochen, und Versetzen der nun blutrothen Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salpetersäure. Den erhaltenen ocherfarbenen Niederschlag, der in kalter verdünnter Salpetersäure schwer, in Wasser sehr leicht zu einer tiefrothen, bei durchscheinendem Licht klar, bei auffallendem dagegen trüb erscheinenden Flüssigkeit löslich ist, suchte ich durch Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Weingeist, worin er schwerer löslich ist, als in Wasser, rein zu erhalten. Behufs der Analyse prefste ich einen Theil des feuchten Niederschlags zwischen Fliefspapier, löste ihn in Wasser, und bestimmte darin mittelst kohlensauren Baryts das relative Verhältnifs zwischen Eisenoxyd und Salpetersäure. Einen andern trocknete ich bei 100°, wodurch er sehr schwerlöslich wird, und bestimmte darin die absolute Menge des Eisenoxydes.

Es resultirte die Formel : $8\ Fe_2O_3,\ 2\ NO_5,\ 3\ HO$:

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
$8\ Fe_2O_3$	640	82,58	81,92
$2\ NO_5$	108	13,93	14,47
$3\ HO$	27	3,49	3,61
	775	100,00	100,00.

2) Wenn man die sehr concentrirte, wenig Säureüberschufs enthaltende salpetersaure Eisenoxydlösung mit sehr viel Wasser verdünnt, und dann längere Zeit einer der Siedhitze nahen Temperatur aussetzt, so erhält man oft einen ocherfarbenen Niederschlag, der in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen ganz ähnlich ist, in der Zusammensetzung jedoch von ihm sehr abweicht. Diese ist nämlich :

$$36\ Fe_2O_3,\ NO_5,\ 48\ HO.$$

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
$36\ Fe_2O_3$	2880	85,56	85,44
NO_5	54	1,60	1,61
$48\ HO$	432	12,84	12,95
	3366	100,00	100,00.

3) Ein anderes basisches Salz erhielt ich durch Behandeln von überschüssigem Eisen mit Salpetersäure, wodurch ein rostfarbener Niederschlag entstand, der sich in kalter und warmer Salpetersäure sehr schwierig, in heifser Salzsäure leichter, in Wasser etwas löste.

Es ergab sich die Formel : 8 Fe_2O_3, NO_5, 12 HO.

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
8 Fe_2O_3	640	79,81	80,33
NO_5	54	6,73	6,19
12 HO	108	13,46	13,48
	802	100,00	100,00.

Analyse der Asche mehrerer im Handel vorkommender Gummiarten;

von *J. Löwenthal* und *S. Hausmann*,

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden.)

Es wurden je 100 Grm. Gummi im hessischen Tiegel bei möglichst schwachem Feuer eingeäschert, die erhaltene Asche gewogen, in der Porcellanschale nochmals einige Zeit erhitzt, und warm in ein gut verschliefsbares Glas gebracht. Bei der Analyse wurde im Wesentlichen der Gang befolgt, wie er in „Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse" beschrieben ist.

I. *Arabisches Gummi*, feinste Sorte, farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, kleine Stückchen.

Die Aschenmenge betrug : 3,112; 3,108; 3,068 pC.; Mittel : 3,096 pC.

Aufser Spuren von Eisenoxyd, Natron, Phosphorsäure und Chlor waren in 100 Theilen enthalten :

Kali	21,53	21,93
Kalk . . .	32,22	32,45
Magnesia . .	8,98	9,10
Schwefelsäure	0,88	—
Kohlensäure .	33,30	—
Kohle . . .	1,74	2,94
Sand . . .	1,21	
	99,86.	

II. *Ostindisches Gummi.* — Farblose Stückchen, mit schwach gelb gefärbten gemengt.

100 Grm. Gummi gaben : 3,2338; 3,3336; 3,3424 Asche. Mittel : 3,3031 pC.

Die Asche enthielt :

Kali	26,03	25,80
Kalk	29,47	29,42
Magnesia . . .	7,60	7,66
Schwefelsäure .	0,65	0,72
Kohlensäure .	32,91	—
Kohle und Sand	3,20	3,24
	99,86.	

Aufserdem waren noch Spuren der in I. genannten Körper vorhanden.

III. *Gedda-Gummi.* — Eine gute Sorte, aus gelblichen, ziemlich grofsen, etwas trüben Stückchen bestehend.

100 Grm. gaben : 3,1118; 3,1663; 3,2315 Asche. Mittel : 3,1698 pC.

Die Asche enthielt :

Kali	28,49	28,27
Kalk	25,79	25,78
Magnesia	9,09	8,71
Schwefelsäure	0,71	—
Kohle und Sand	3,65	3,53
Kohlensäure nebst Spuren von Chlor und Phosphorsäure .	32,27	—
	100,00.	

IV. *Mogador-Gummi.* — Geringe Sorte. Gröfstentheils zollgrofse Stücke, von hellbrauner Farbe.

100 Grm. gaben Asche: 2,6005; 2,5755; 2,6166. Mittel: 2,597 pC.

Kali } Natron }	17,70	16,54 / 0,77
Kalk	34,59	34,16
Magnesia	9,33	9,58
Schwefelsäure . . .	1,20	—
Kohlensäure	32,75	—
Kohle und Sand . .	3,36	3,46
Chlor, Phosphorsäure, Wasser und Verlust	1,07	
	100,00.	

V. *Traganth-Gummi,* fadenförmiges.

Aschenmenge im Mittel: 3,570 pC.

In 100 Theilen Asche sind enthalten:

Kali	17,90
Kalk	28,93
Magnesia . .	8,64
Eisenoxyd . .	1,02
Phosphorsäure	2,65
Kohlensäure .	27,89
Chlornatrium .	0,76
Kohle . . .	1,00
Sand	10,57
	99,36.

Notiz über eine neue organische Basis im Gewebe der Thymusdrüse;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

Wenn man von Fett möglichst befreite Kalbsbriesen (Glandula Thymus) nach der in Liebig's meisterhafter Un-

tersuchung der Fleischflüssigkeiten angegebenen Methode mit kaltem Wasser möglichst vollständig extrahirt, so erhält man eine röthlich gefärbte, durch Fett getrübte, stark *sauer* reagirende Flüssigkeit, welche im Wasserbade zum Kochen erhitzt ein reichliches braunes, grobflockiges Eiweifscoagulum abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist klar, von weingelber Farbe, und giebt mit einer concentrirten Lösung von caustischem Baryt einen bedeutenden, neben phosphorsauren Verbindungen auch Schwefelsäure enthaltenden Niederschlag. Wird die vollständig ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit in flachen Porcellanschalen vertheilt im Wasserbade vorsichtig concentrirt, so bilden sich leicht wegzunehmende caseïnähnliche Häute, aus einer organischen Substanz und kohlensaurem Baryt bestehend, und der bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Rückstand zeigt eine bräunliche Farbe und einen angenehmen, fleischbrühähnlichen Geruch.

Ich habe diesen Rückstand *Monate* lang bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen, ohne auch nur eine Spur von Krystallisation darin entdecken zu können, und es scheint sonach in den Flüssigkeiten der Thymusdrüse, wie in den bisher untersuchten Drüsen überhaupt, kein Kreatin vorhanden zu seyn. Ebensowenig ist es mir mit genauer Einhaltung des von Liebig vorgezeichneten Weges gelungen, Kreatinin und Inosinsäure in der parenchymatösen Flüssigkeit der Thymusdrüse des Kalbes aufzufinden.

Wird der syrupähnliche Rückstand mit kleinen Portionen Alkohols versetzt, so entsteht eine wolkige, leichte Trübung, welche aber in dem Mafse, als der Weingeist an der Luft wasserhaltiger wird, sich wieder löst. Wird mehr Alkohol zugesetzt, die Flüssigkeit in hohe, verschliefsbare Glascylinder gegeben und öfters gut durchgeschüttelt, so setzt sich ein brauner Syrup zu Boden, und die darüber befindliche Flüssigkeit wird klar. Durch Zusatz von Aether entsteht wiederholt

eine neue, wenngleich schwächere Trübung. Nach einigen Tagen setzen sich an den Wandungen des Cylinders körnige, halbdurchsichtige, gelbliche, dem freien Auge krystallinisch erscheinende Massen ab, welche sich weich anfühlen und leicht zerdrücken lassen. Unter dem Mikroscop aber zeigen sie keine Spur von Krystallisation, sondern ein warzig kugligen Fettzellen nicht unähnliches Ansehen. Die einzelnen gelblich gefärbten Kugeln lassen sich schon unter dem Deckblättchen leicht zerdrücken und brechen das Licht ziemlich stark. In Wasser aber sind sie leicht löslich, wodurch jeder Gedanke an Fett beseitigt wird. Wird die alkoholische Lösung abgegossen und der Rückstand mit neuen Quantitäten starken Weingeists behandelt, so geht abermals ein Theil der schweren Schichte in Lösung über, und es bleibt am Ende eine geringe Menge eines körnig-breiigen Rückstandes. Werden die weingeistigen Lösungen vorsichtig im Wasserbade abgedampft, so scheiden sich nach einigem Stehen sowohl an den Rändern der Flüssigkeit, als auch an der Oberfläche derselben körnig-krystallinische Absätze aus, die unter dem Mikroscop ganz das oben beschriebene Aussehen zeigen, und nur hie und da von Kochsalzwürfeln durchsetzt sind. Werden sie auf einem Filter gesammelt, und das Filtrat etwas weiter eingedampft, abermals stehen gelassen, so bildet sich bald ein gleicher Absatz, und nach seiner Trennung ein dritter und vierter, bis endlich das Filtrat auch nach längerem Stehen homogen und syrupartig bleibt. Die gesammelten gelblichen, sich etwas teigig anfühlenden Absätze lösen sich in kaltem starkem Weingeist wenig, dagegen in kochendem bis auf Hinterlassung geringer Mengen beigemengten Kochsalzes vollständig. Nach dem Erkalten der concentrirten alkoholischen Lösung fällt ein gelblich-weifses Pulver nieder, welches unter dem Mikroscop die oben beschriebene kuglig-körnige Form zeigt. Nachdem ein Vor-

versuch seine organische Natur aufser Zweifel gesetzt hatte, wurde es durch wiederholte Ausscheidung aus kochendem starkem Weingeist von 0,85 gereinigt und so eine geringe Menge eines schneeweifsen, etwas seidenglänzenden Körpers erhalten, der aus der alkoholischen heifsen Lösung beim Erkalten ausgeschieden, unter dem Mikroscop als ein Aggregat sehr feiner, sternförmig gruppirter Nadeln erschien.

Diese Substanz ist, wie aus ihrem sogleich mitzutheilenden Verhalten hervorgeht, eine *neue organische Basis*, die ich im Hinblick auf das Material ihrer Gewinnung vorläufig *Thymin* nennen will. Aus 21 Pfunden Kalbsbriesen erhielt ich etwa 200 Milligrammes gereinigtes Thymin. Es blieb mir sonach vor der Hand nichts übrig, als seine wesentlichsten Eigenschaften fsstzustellen; zu einer umfassenderen Untersuchung desselben, wozu, wie man sieht, grofse, an meinem Wohnorte nicht leicht zu beschaffende Mengen Materials nöthig sind, habe ich bereits die nöthigen Einleitungen getroffen.

Die von mir festgestellten Eigenschaften der neuen Basis sind folgende :

Das Thymin stellt feine, schneeweifse, concentrisch-gruppirte Nadeln dar, und ist vollkommen geruch- und geschmacklos. Auf Platinblech rasch erhitzt, verbrennt es mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme ohne Rückstand. Wird es in einer unten zugeschmolzenen engen Glasröhre erhitzt, so setzt sich unmittelbar vor der erhitzten Stelle ein weifser Sublimat ab, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einem bräunlichen Liquidum schmilzt. Wird zu dieser Periode die Glasröhre erkalten gelassen, so erstarrt dieses Liquidum zu langen, mit freiem Auge schon erkennbaren Krystallnadeln. Bei fortgesetztem Erhitzen entwickelt sich ein blausäureähnlicher Geruch, und die entweichenden Dämpfe bläuen geröthetes Lackmuspapier energisch. Endlich verbrennt es voll-

ständig unter Absatz eines geringen kohligen Rückstandes. — In Wasser ist das Thymin sehr leicht löslich, und in kochendem Weingeist von 0,85 löst es sich ebenfalls, fällt aber beim Erkalten der Lösung zum Theil wieder heraus; in kaltem starkem Weingeist ist es wenig löslich, in absolutem Alkohol ist es auch beim Kochen wenig, in Aether, wie es scheint, gar nicht löslich. In Kalilauge löst es sich schon in der Kälte ohne Ammoniakentwickelung, auch beim Erwärmen damit findet eine solche nicht statt, und mit Kalkhydrat unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammengerieben, entwickelt es ebenfalls keine Spur Ammoniak. Auch in caustischem Ammoniak ist es löslich. Die concentrirte wässerige Lösung des Thymins bläut geröthetes Lackmuspapier nicht, wird aber etwas Thymin auf befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier gelegt, so zeigt sich an den Berührungsstellen eine wenngleich sehr schwache Bläuung. Das Thymin ist *schwefelfrei*. In der wässerigen concentrirten Lösung des Thymins bewirken salpetersaures Silberoxyd, Sublimat und Zinkchlorür keine Fällung, bei Zusatz von Kali und Kupfervitriol erfolgt keine Reduction des Kupferoxydes und es fällt Kupferoxydhydrat.

Das Thymin vereinigt sich mit Säuren uud mit Platinchlorid zu krystallinischen Verbindungen.

Salzsaures Thymin erhält man durch Auflösen des Thymins in Salzsäure und Verdampfen der Lösung in feinen Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in vierseitigen kurzen Prismen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, bei längerem Liegen an der Luft scheint es einen Theil seiner Säure zu verlieren, und wird undurchsichtig weifs. Ammoniak erzeugt in seiner Auflösung keine Fällung.

Schwefelsaures Thymin wird durch das Auflösen des Thymins in verdünnter Schwefelsäure und allmäliges Verdunsten der Lösung in breiten durchsichtigen, sechsseitigen, dem

Cystin sehr ähnlichen Tafeln gewonnen. Auch dieses Salz verwittert an der Luft.

In *Salpetersäure* löst sich das Thymin mit gelber Farbe. Nach dem Verdunsten der Lösung bleiben sehr lange feine Prismen zurück, — ob eine Verbindung oder ein Zersetzungsproduct, mufste vor der Hand unentschieden bleiben.

Thymin-Platinchlorid wird erhalten, wenn man eine concentrirte salzsaure Auflösung des Thymins mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid vermischt. Es scheidet sich die Verbindung sogleich in schön gelben Körnern aus, die unter dem Mikroscop als octaëdrische Formen erscheinen. Das Thymin-Platinchlorid ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol unlöslich.

Dieser Körper zeigt den angegebenen Eigenschaften nach eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit Strecker's *Alanin*, unterscheidet sich aber davon durch seine Geschmacklosigkeit, das Verhalten seiner Verbindungen, und namentlich der Platindoppelverbindung.

Mit Kreatinin und Glycin kann er nicht verwechselt werden. v. Bibra theilt in seinen chemischen Fragmenten über Leber und Galle S. 36 einiges über eine organische Substanz mit, die er bei gleicher Behandlung der Lebersubstanz erhielt, und die ich zur unsrigen in Beziehung stehend glauben würde, wäre nicht angegeben, dafs die fragliche Substanz in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sey. Doch findet sich bei Bibra nicht angegeben, ob er versucht habe, selbe zu reinigen.

Ich hoffe, in nicht zu ferner Zukunft über die neue organische Basis weitere Mittheilungen machen zu können, und werde dann auch über die übrigen Bestandtheile der Thymusflüssigkeiten und namentlich über die Natur der freien Säure nähere Aufschlüsse geben.

Ueber die in einigen Schwämmen enthaltene Säure; von *Dessaignes.* *)

Braconnot glaubte in den Erdschwämmen zwei eigenthümliche Säuren gefunden zu haben, welche er als *Boletsäure* und *Schwammsäure* bezeichnete. In dem Herbst 1852 hatte ich diese Säuren zum Zweck der Analyse dargestellt, und obgleich Bolley **) seine Resultate über die Zusammensetzung der Boletsäure inzwischen veröffentlicht hat, scheint es mir doch nicht unnütz, auch die meinerseits gefundenen Ergebnisse mitzutheilen.

Ich habe die Boletsäure aus dem *Boletus pseudo-igniarius* dargestellt, der Schwammart, in welcher Braconnot diese Säure entdeckt hatte; ich habe sie indeſs auch in kleiner Menge in den als *Amanite fausse-oronge* ***) und *Agaric meurtrier* †) bezeichneten Schwammarten gefunden. Diese Säure läſst sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht reinigen. Bei der vergleichenden Prüfung, welche ich mit ihr und der Fumarsäure angestellt habe, blieb mir kein Zweifel hinsichtlich der Identität dieser beiden Säuren. Ich habe auſserdem die aus ihrem Silbersalz abgeschiedene Boletsäure analysirt; bei der Verbrennung der im luftleeren Raume getrockneten Säure mit Kupferoxyd und Sauerstoff erhielt ich 41,85 pC. Kohlenstoff und 3,73 pC. Wasserstoff, während sich nach der Formel der Fumarsäure $C_8H_4O_8$ 41,38 pC. Kohlenstoff und 3,45 pC. Wasserstoff berechnen. Das bei 100°

---

*) Compt. rend. XXXVII, 782.

**) Diese Ann. LXXXVI, 44.

***) *Amanita muscaria*, Person.

†) *Agaricus tormentosus*, Fries. D. R.

getrocknete boletsaure Silberoxyd hinterliefs beim Glühen 65,01 pC. Silber; die Rechnung verlangt 65,45 pC.

Die aus den drei oben genannten Schwammarten erhaltene rohe Säure, aus welcher ich die Boletsäure durch Concentriren und Krystallisiren abgeschieden hatte, wurde mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Chlorcalcium gefällt; es liefs sich so eine beträchtliche Menge phosphorsauren Kalks ausscheiden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde erhitzt; es schied sich dabei auf einmal ein weifses krystallinisches Pulver ab. Als dieses Kalksalz nach dem Waschen in schwacher Salpetersäure gelöst wurde, liefs sich die Lösung nicht zum Krystallisiren bringen; sie wurde nun mittelst essigsauren Bleioxyds gefällt. Das Bleioxydsalz krystallisirte nicht. Ich habe es wiederholt mit Wasser kochen lassen, welches daraus eine kleine Menge eines löslichen Bleisalzes auszog. Der in siedendem Wasser unlösliche Theil wurde zuletzt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Ich erhielt aus dem eingedampften Filtrat concentrisch-gruppirte Prismen, die nach einigen Tagen zu einzelnen dicken Krystallen wurden. Diese Krystalle liefsen sich ohne Rückstand verbrennen. Alle ihre chemischen Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen der Citronsäure überein; aufserdem habe ich das bei 100° getrocknete Silbersalz mit Kupferoxyd verbrannt und das darin enthaltene Silber als Chlorsilber bestimmt. Ich erhielt 13,96 pC. Kohlenstoff, 1,21 pC. Wasserstoff, 62,67 pC. Silber. Nach der Formel des citronsauren Silberoxydes, 3 AgO, $C_{12}H_5O_{11}$, berechnen sich 14,03 pC. Kohlenstoff, 0,98 pC. Wasserstoff, 63,15 pC. Silber.

Die Flüssigkeit, aus welcher der citronsaure Kalk durch Erhitzen ausgefällt worden war, wurde mit einfach-essigsaurem und dann mit basisch-essigsaurem Bleioxyd behandelt, um die in ihr enhaltene Schwammsäure zu gewinnen. In einem geheitzten Luftbade bildete das Bleisalz grofsentheils

Krystalle. Ich trennte durch Decantiren die Krystalle von einem leichteren, nicht krystallinischen Pulver, und erhielt aus den so gereinigten Krystallen mittelst Schwefelwasserstoffs eine noch gefärbte, nicht krystallisirende Säure, welche ich zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirte. Ich erhielt so ein Salz, welches in derselben Form krystallisirte, wie das saure äpfelsaure Ammoniak, und welches sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen liefs. Aus der wässerigen Lösung dieses reinen Salzes fällte essigsaures Bleioxyd ein Bleisalz, welches vollständig krystallisirte, und aus welchem ich mittelst Schwefelwasserstoff eine farblose Säure gewann, die im leeren Raum undeutlich krystallisirte und zerfliefslich war. Diese Säure zeigte alle Eigenschaften der Aepfelsäure. Bei längerem Erhitzen in einem am einen Ende geschlossenen Rohre verwandelte sie sich in Fumarsäure. Als sie fast vollständig mit Kalk neutralisirt und dann zum Kochen erhitzt wurde, schied sich ein pulverförmiges Kalksalz aus, welches nach dem Auflösen in verdünnter Salpetersäure Krystalle gab, die denen von saurem äpfelsaurem Kalk ähnlich waren. Bei dem Erhitzen des sauren Ammoniaksalzes auf 180° bildete sich jene schwer lösliche Substanz, welche das saure äpfelsaure Ammoniak unter denselben Umständen giebt. Endlich habe ich auch noch das bei 100° getrocknete Silbersalz der Analyse unterworfen und 13,59 pC. Kohlenstoff, 1,58 pC. Wasserstoff, 62,13 pC. Silber erhalten; nach der Formel des äpfelsauren Silberoxyds 2 AgO, $C_8H_4O_8$ berechnen sich 13,79 pC. Kohlenstoff, 1,15 pC. Wasserstoff, 62,07 pC. Silber.

Die s. g. Schwammsäure scheint mir somit nichts anderes zu seyn, als Aepfelsäure, die mit Citronsäure und Phosphorsäure gemischt ist.

Ueber die Margarinsäure im Fette der Canthariden;

von Dr. *A. Göſsmann.*

Bei der Untersuchung des Fettes der Canthariden *) hatte ich gefunden, dafs dasselbe aus saurem margarinsaurem Lipyloxyd bestehe. Durch die Arbeiten von Prof. Heintz ist aber unterdessen die Existenz der Margarinsäure als selbstständiger Säure bestritten worden; hierdurch, so wie durch den besondern Wunsch des Hrn. Prof. Heintz veranlafst, nahm ich meine frühere Arbeit nochmals auf, beschränkte sie jedoch nur auf die Reindarstellung der Margarinsäure und das Verhalten derselben bei partieller Fällung.

Die Margarinsäure wurde genau nach dem in meiner oben citirten Abhandlung ausführlich mitgetheilten Verfahren dargestellt und als solche nochmals bestätigt; sie wurde hierauf folgendermafsen behandelt : Die alkoholische Lösung derselben fällte ich mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ der Säure entsprechenden Menge essigsaurer Magnesia, filtrirte noch warm, wiederholte diese Operation, fügte hierauf einen Ueberschufs alkoholischer Lösung essigsaurer Magnesia hinzu, und stellte die Flüssigkeit, nachdem sie nochmals bis zum Sieden erhitzt worden war, zum Erkalten hin. Nach dem Erkalten sammelte ich dieses Fällungsproduct und fällte nun unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak und essigsaurer Magnesia aus. Das sich hierdurch abscheidende Magnesiasalz filtrirte ich erst nach achtundvierzigstündigem Stehen ab. Die einzelnen Fällungsproducte wurden in Wasser mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren zeigten in der Reihenfolge ihrer Fällung folgende Schmelzpunkte : 54,5°; 57,5°; 59° C. — Aus den bei früherer Gelegenheit schon

*) Diese Annalen LXXXVI, 317.

näher motivirten Gründen untersuchte ich nur das erste und letzte Fällungsproduct.

Die Säure der ersten Fällung, welche bei 54,5° C. schmolz, characterisirte sich hierdurch schon als ein Gemisch mehrerer Säuren, indem, meiner bisherigen Beobachtung gemäfs, die schwerer schmelzbare Säure zugenommen haben mufste. Ich löste sie auf und fällte den dritten Theil nur aus. Die aus diesem Niederschlag rein dargestellte Fettsäure lieferte schon nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren ein Product, dessen Schmelzpunkt bei 69,5° C. lag, also mit der Stearinsäure in dieser Beziehung übereinstimmte. Durch die vielfältige Behandlung war ihre Menge so gering geworden, dafs ich leider darauf verzichten mufste, ihre Elementarzusammensetzung festzustellen, und auch in dieser Beziehung ihre Identität mit der Stearinsäure zu beweisen. — Der mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak erhaltene Niederschlag, also das dritte Fällungsproduct der Margarinsäure, lieferte nach dem Zersetzen eine Säure, die bei 59° C. schmolz. Sie krystallisirte anfangs noch in der Form der Margarinsäure, das heifst bei raschem Erkalten und aus concentriteren Lösungen wawellitartig, aus verdünnten und bei allmäliger Abkühlung nadelförmig, nahm jedoch nach mehrmaligem Umkrystallisiren das blätterige Gefüge der Palmitinsäure an, erstarrte nach dem Schmelzen krystallinisch, und lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate :

I. 0,254 Substanz lieferte 0,698 C̈ und 0,296 Ḣ.

II. 0,316 Substanz lieferte 0,867 C̈ und 0,354 Ḣ.

	I.	II.	Palmitinsäure berechnet
C	74,94	74,83	75,00
H	12,94	12,50	12,50.

Aus diesen Analysen geht in Uebereinstimmung mit den physikalischen Eigenschaften mit genügender Sicherheit her-

vor, dafs diese Säure reine Palmitinsäure ist. Es stimmen demnach die angeführten Resultate meiner Untersuchung mit den Vermuthungen von Prof. Heintz überein, dafs auch die Margarinsäure des Cantharidenfettes sich nach seiner Methode werde in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegen lassen.

Ueber die Zusammensetzung des gelben Körpers, der durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwefelcyankalium entsteht;

von *C. Völckel.*

Hinsichtlich der Zusammensetzung dieses gelben Körpers herrscht noch einige Unsicherheit. Bei früheren Analysen, die mit denen von Parnell übereinstimmten, fand ich, dafs der gelbe Körper ungefähr 3 pC. Sauerstoff enthalte, und nahm darauf für denselben die Formel : $C_8N_4H_2OS_8$ an. Gerhardt dagegen hält diesen Körper nach seinen und Laurent's Analysen für sauerstofffrei, und berechnet für denselben die Formel : $C_6N_3HS_6$. Zuletzt wurde der gelbe Körper von Jamieson *) analysirt, der den Gehalt an Sauerstoff noch gröfser als Parnell und ich, nämlich zu 6 pC. gefunden hat. Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs Jamieson den gelben Körper wiederholt mit Wasser auskochte.

Seit meiner früheren Untersuchung habe ich den gelben Körper öfters analysirt, und stets Resultate erhalten, die mit meinen früheren Analysen nahe übereinstimmten. Es war, obgleich die Darstellung des gelben Körpers mehrere Male abgeändert wurde, nicht möglich, einen Körper zu erhalten,

*) Diese Annalen LIX, 339.

der nicht bei der Analyse einen Verlust, d. h. einen Gehalt an Sauerstoff ergeben hätte.

Wurde der gelbe Körper mit Wasser gekocht, so beobachtete ich, wie Jamieson, die Bildung einer geringen Menge von Schwefelblausäure, Schwefelwasserstoff und eines in Wasser löslichen gelben schwefelhaltigen Körpers. Der gelbe Körper änderte hierdurch ein wenig seine Farbe, die etwas dunkler wurde, und gab alsdann die von Jamieson gefundene Zusammensetzung : $C_4N_2H_2OS_4$.

Da der Sauerstoffgehalt des gelben Körpers durch das Kochen mit Wasser zunahm, so war zu vermuthen, dafs er nur von aufgenommenem Wasser herrühre. Ich behandelte nun den gelben Körper, der nicht mit Wasser ausgekocht worden war, um zu sehen, ob es nicht möglich wäre, denselben sauerstofffrei zu erhalten, mit concentrirter Schwefelsäure.

Derselbe löst sich in der Schwefelsäure mit gelber Farbe und, wenn er ganz trocken ist, ohne Erhitzung auf. Aus der gelben Lösung wird er durch Wasser in gelben Flocken abgeschieden. Diese wurden mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen, an der Luft getrocknet, und hierauf mit absolutem Alkohol ausgekocht, um eine kleine Menge Ueberschwefelblausäure, die sich gebildet hatte, zu entfernen. Der gelbe Körper lieferte alsdann bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,482 Grm. gaben 0,357 Grm. Kohlensäure und 0,039 Grm. Wasser.

II. 0,415 Grm. gaben 0,309 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

III. 0,320 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 1,260 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Analysen führen zu der Formel : $C_4N_2HS_4$, womit die Analysen von Laurent und Gerhardt, sowie einige frühere Analysen von Liebig nahe übereinsimmen :

Aeq.		berechnet		gefunden I.	II.	III.	Laurent und Gerhardt	Liebig
4	Kohlenstoff	300,00	20,51	20,20	20,31		20,45	
2	Stickstoff	350,00	23,93					
1	Wasserstoff	12,50	0,85	0,90	0,91		0,66	0,33 bis 0,96
4	Schwefel	800,00	54,71			54,26	53,91	55,84 bis 56,15
		1462,50	100,00.					

Der gelbe Körper ist demnach in reinem Zustande frei von Sauerstoff. Die Formel desselben : $C_4N_2HS_4$ weicht von der von Jamieson gefundenen : $C_4N_2H_2OS_4$ nur um 1 Aeq. Wasser ab, das der gelbe Körper demnach besonders bei dem Kochen mit Wasser aufnimmt.

Die Formel : $C_4N_2HS_4$ unterscheidet sich von der Formel für 2 Aeq. Schwefelblausäure : $C_4N_2H_2S_4$ nur durch 1 Aeq. Wasserstoff. Da nun bei dem Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwefelkalium diese sogleich sauer wird, und sich demnach freie Schwefelblausäure bildet, so wird es wahrscheinlich, dafs der gelbe Körper aus der Schwefelblausäure durch Verlust von Wasserstoff entstanden ist.

Ob nun dieser gelbe Körper $C_4N_2HS_4$ als ein einfacher, oder aber als eine gepaarte Verbindung der Schwefelblausäure : C_2NHS_2, C_2NS_2 betrachtet werden müsse, will ich hier nicht entscheiden.

Ueber den hydraulischen Kalk von Günsberg bei Solothurn;

von *Demselben.*

Wenn man den schweizerischen Kettenjura durchwandert, so zeigt sich mit grofser Regelmäfsigkeit und deutlicher Absonderung zwischen dem oberen und unteren Oolith die Gruppe des Oxfordes eingelagert. Dieselbe zeigt in ihren unteren

Schichten blauschwarze Mergel mit dünnen Zwischenlagern von mergeligen Kalken, die nach oben kugelförmige Kalkconcretionen aufnehmen und in den sogenannten Knotenkalk, terrain à chaille, übergehen. Gegen die Schweizerebene in der sogenannten Hochseebildung geht die ganze Gruppe in eine mergelige Kalkmasse über, die eine schieferige Structur besitzt und unter dem Namen des Lettsteines bekannt ist, und eine Mächtigkeit von 300 bis 500 Fufs hat. Während die unteren Mergel vortheilhaft zur Verbesserung von Wiesland benutzt werden, beutet man die mittleren kiesel- und thonhaltigen Kalklager als hydraulischen Kalk aus. Ein derartiges Lager von 20 bis 30 Fufs Mächtigkeit wird in der Nähe von Solothurn bei Günsberg zu diesem Zwecke abgebaut. Dieser Kalkstein hat eine bläulichgraue Farbe, und nach einer Analyse, die Hr. Schibler in dem hiesigen Laboratorium gemacht hat, folgende Zusammensetzung:

Kohlensaurer Kalk	70,25
Kohlensaure Magnesia	0,83
Kohlensaures Eisenoxydul	1,48
Kieselsäure	19,99
Thonerde	4,65
Wasser und eine kleine Menge organ. Substanz	2,80
	100,00.

Das Brennen des Kalksteines geschieht hier in Schachtöfen nach Art der von Rüdersdorff. Der gebrannte Kalk hat eine schwach gelbliche Farbe, ist von vorzüglicher Beschaffenheit und erhärtet sehr schnell im Wasser.

Ausgegeben den 19. December 1853.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIX. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs einiger flüchtigen Basen;

von Dr. *A. v. Planta* und Dr. *Aug. Kekulé*.

II. *Coniin.*

In einer früheren Abhandlung haben wir das Verhalten des Nicotins zu Jodäthyl beschrieben; im Nachfolgenden theilen wir die Resultate einer Untersuchung über das Coniin mit, die in der damals angegebenen Absicht ausgeführt wurde, zu ermitteln, welcher der durch Hofmann's Untersuchungen characterisirten Reihen flüchtiger Basen das Coniin angehöre.

Wie vom Nicotin hat Hofmann *) auch vom Coniin mitgetheilt, dafs es durch Behandlung mit Jodäthyl ein krystallisirtes Product liefere. Diefs und die Wurtz'sche Beobachtung, dafs das Coniin mit Cyansäureäther einen Harnstoff **) bilde, liefs an der Fähigkeit des Coniins, Aethylsubstitutionsproducte zu bilden, nicht zweifeln. Es blieb noch zu ermitteln übrig : wieviel Aequivalente Wasserstoff im Coniin durch s. g. Radicale ersetzbar seyen.

*) Diese Annalen LXXIX, 31.

**) Ebendaselbst LXXX, 346.

Als Formel des Coniins ist im Nachfolgenden die von Gerhardt*) vorgeschlagene: $C_{16}H_{15}N$ angenommen, deren Wahrscheinlichkeit auch im Liebig'schen Jahresbericht (1849, S. 387) anerkannt worden. Wir werden weiter unten darauf ausführlicher zurückkommen und bemerken einstweilen nur, dafs nach unsern Versuchen das käufliche Coniin nicht immer dieselbe Zusammensetzung hat, und dafs von den verschiedenen Basen, als deren Gemenge es anzusehen ist, der einen die Formel $C_{16}H_{15}N$ zukommt. Wir behalten für diese Base, bis weitere Versuche über ihre Constitution Aufschlufs ertheilt haben, den Namen Coniin bei. Die Namen der durch Jodäthyl erhaltenen Producte sind den von Hofmann für seine substituirten Aniline gewählten analog gebildet; sie sollen nur die Beziehungen der durch Substitution erhaltenen Basen zum Coniin ($C_{16}H_{15}N$) nach dem Verhältnifs der Aequivalente ausdrücken, nicht aber Vermuthungen über die Constitution einschliefsen, und werden geändert werden müssen, sobald für das Coniin selbst ein rationeller Name eingeführt werden kann.

Das zur Untersuchung verwandte Coniin war zum gröfsten Theil von Hrn. Medicinalrath E. Merck in Darmstadt bezogen worden und rührte von verschiedenen Darstellungen her; eine vierte Sorte von Coniin, durch Hrn. W. J. Nöllner in Darmstadt bezogen, war nach dessen Mittheilungen in früherer Zeit ebenfalls von Hrn. Merck dargestellt worden. Vor der Anwendung hatte man das Coniin stets zur Entfernung des etwa noch beigemengten Ammoniaks in den luftleeren Raum gebracht; eine andere Reinigung wurde nicht vorgenommen.

Da es uns nur darauf ankam, über die Constitution des Coniins Aufschlufs zu erhalten, nicht aber die Zahl der Sub-

*) Compt. rend. d. tr. d. ch. p. Laurent et Gerhardt 1849, 373.

stitutionsproducte nutzlos zu vermehren, haben wir nur die Einwirkung des Jodäthyls auf die Base studirt. Gegen diese Verbindung zeigten die verschiedenen Coniinsorten ein sehr verschiedenes Verhalten, obgleich Hr. Medicinalrath Merck auf unser defsfallsiges Anfragen erklärte: Sein Coniin sey von jeher aus Schierlingssamen und stets auf dieselbe Weise (Methode von Geiger und Hesse) dargestellt.

Zur gegenseitigen Einwirkung wurde das Coniin mit Jodäthyl in eine Röhre eingeschmolzen und der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt; es geschah diefs zur Beschleunigung der Reaction jedesmal, obgleich beide Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken.

Wir geben zunächst eine Beschreibung der auf diese Weise erhaltenen Körper, und kommen später auf das verschiedene Verhalten der Coniine zurück.

Aethylconiin, $C_{20}H_{19}N$.

Von den verschiedenen Sorten des Coniins gab eine mit Jodäthyl in eine Röhre eingeschmolzen und im Wasserbad erhitzt, ohne dafs gleichzeitig ein krystallinisches Product entstand, eine zähflüssige Substanz, die selbst bei mehrwöchentlichem Stehen im luftleeren Raum über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigte. Die Einwirkung war nach halbstündigem Sieden schon beendigt, die über dem überschüssigen Jodäthyl befindliche Schicht des neuen Jodids nahm bei längerem Sieden nicht mehr zu. Der Inhalt des Rohrs wurde in Wasser gelöst, vom überschüssigen Jodäthyl abgegossen und zur Entfernung des noch gelösten längere Zeit gelinde erwärmt. Die wässerige Lösung reagirte schwach sauer, war geruchlos und schwach gelbroth gefärbt. Mit frisch gefälltem Silberoxyd bildete sie Jodsilber, das durch die abgeschiedene ölartige Base zusammenballte.

Kalilauge schied aus der wässerigen Lösung ein röth-

lichgelbes Oel aus, von heftigem, dem Coniin äuſserst ähnlichem Geruch und basischen Eigenschaften. Dieses Oel ist :

Aethylconiin. — Um es rein zu erhalten, wurde es von der Kalilauge abgezogen, zu möglichster Entwässerung längere Zeit über Chlorcalcium, dann mehrmals über geschmolzenes Aetzkali gestellt und in einem Strom von Wasserstoffgas rectificirt. Man erhielt es so als fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel, leichter als Wasser und in demselben nur wenig löslich, so zwar, daſs, wie beim Coniin, selbst kalt mit der Base gesättigtes Wasser sich beim Erwärmen trübt. Bei nochmaliger Rectification zeigte die Base keinen constanten Siedepunkt, was, wie wir glauben, daher rührt, daſs sie noch nicht vollständig wasserfrei war; das in verschiedenen Perioden der Destillation Uebergehende zeigte verschiedenes specifisches Gewicht, das später Uebergehende wurde stets leichter.

Obgleich zu erwarten stand, daſs die Base nicht wasserfrei, wurde sie doch der Analyse unterworfen, denn wenn es auch nicht gelungen war, das Wasser vollständig aus der Substanz zu entfernen, so konnte der dadurch veranlaſste Fehler doch leicht aus den Resultaten der Analyse eliminirt werden.

I. 0,4502 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben : 1,2360 Grm. CO_2 und 0,4981 Grm. HO.

II. 0,2682 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben : 0,7350 Grm. CO_2 und 0,2992 Grm. HO.

III. 0,3262 Grm. Substanz mit Natronkalk in einer langen Röhre verbrannt gaben : 0,4546 Grm. Platinsalmiak.

Diese Resultate geben auf 100 berechnet :

				Verhältniſs d. Aequivalente	
	I.	II.	III.	I u. III.	II u. III.
C	74,87	74,74	—	19,99	19,96
H	12,29	12,39	—	19,67	19,85
N	—	—	8,74	1	1

Rechnet man diese Zahlen in der Weise um, dafs man das an 100 fehlende als Sauerstoff annimmt, der in der Form von Wasser in der Substanz enthalten ist; zieht man also von dem gefundenen Wasserstoff ein Achttheil dieses Sauerstoffs ab und berechnet dann auf 100, so ergeben sich folgende Zahlen, die wir mit den aus der Formel $C_{20}H_{19}N$ abgeleiteten zusammenstellen :

	berechnet		gefunden (umgerechnet) aus I u. III.	II u. III.	Mittel	Verhältnifs der Aequivalente
C_{20}	120	78,43	78,49	78,38	78,43	19,96
H_{19}	19	12,42	12,35	12,45	12,40	18,93
N	14	9,15	9,16	9.17	9.17	1
	153	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Aethylconiin von einer andern Darstellung aus derselben Coniinsorte gab bei der Verbrennung folgende Resultate :

I. 0,2576 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben : 0,7100 Grm. CO_2 und 0,2974 Grm. HO.

II. 0,3274 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt gaben : 0,1996 Grm. Platin.

Danach :

	berechnet aus : $C_{20}H_{19}N$	direct gefunden	umgerechnet	Verh. d. Acq.
C	78,43	75,17	78,12	20,28
H	12,42	12,83	12,89	20,07
N	9,15	8,65	8,99	1.

Die Formel $C_{20}H_{19}N$ wird noch durch folgende qualitative Stickstoffbestimmung bestätigt.

Aethylconiin (von derselben Darstellung wie das, welches zu der zuerst angeführten Analyse gedient hatte) mit Kupferoxyd in einer durch Wasserstoffgas luftleer gemachten Röhre verbrannt, gab ein Gasgemenge, in welchem das Verhältnifs von Kohlensäure und Stickstoff wie folgt gefunden wurde *) :

---

*) Das Genauere über die von uns angewandte Art der Analyse wird weiter unten angegeben werden.

angewandte Gasmenge		gefunden N	CO_2	Verhältnifs von N : CO_2
1)	56 CC.	2,725	53,275	1 : 19,55
2)	52 „	2,5	49,5	1 : 19,8
3)	56,5 „	2,675	53,825	1 : 20,12
			Mittel :	1 : 19,82.

Salze des Aethylconiins. — Von den Salzen der Base konnte keines in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden. Die Jodverbindung wurde, wie oben schon erwähnt, selbst bei mehrwöchentlichem Stehen im luftleeren Raum über Schwefelsäure nicht krystallinisch; ebensowenig das Bromid, das durch Anwendung des Bromäthyls statt des Jodäthyls in derselben Weise wie das Jodid erhalten worden war.

Stellt man die möglichst entwässerte Base neben ein mit concentrirter Salzsäure gefülltes Gefäfs unter den Recipienten der Luftpumpe, so bilden sich weifse Nebel und die Base erstarrt zu einem Brei mikroscopischer Krystalle, die an der Luft rasch zerfliefsen.

Die Base löst sich leicht und unter starker Erwärmung in Säuren; keines der so dargestellten Salze konnte durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden.

Doppelsalze des Aethylconiins.

Aethylconiinplatinchlorid. — Das Platinsalz der Base scheidet sich aus wässeriger oder alkoholischer Lösung nicht aus, obgleich es einmal gebildet in Alkohol nur wenig löslich ist. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether in verhältnifsmäfsig geringer Menge als gelbes Krystallpulver gefällt (Analyse III und IV). Besser erhält man es durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure und Auswaschen mit einem Gemenge von Aether und Alkohol (I und II).

Die Analyse gab :

I. 0,4484 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5452 Grm. CO_2 und 0,2350 Grm. HO.

II. 0,6358 Grm. Substanz gaben 0,1748 Grm. Platin.

III. 0,7492 „ „ „ 0,2070 „ „

IV. 0,6145 „ „ „ 0,1714 „ „

Auf 100 berechnet :

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{20}	120	33,41	33,16	—	—	—
H_{20}	20	5,57	5,83	—	—	—
N	14	3,90	—	—	—	—
Cl_3	106,5	29,65	—	—	—	—
Pt	98,7	27,47	—	27,49	27,63	27,89
	359,2	100,00.				

Aethylconiingoldchlorid. — Goldchlorid giebt in der salzsauren Lösung der Base eine gelbe Trübung, und es scheidet sich ein rothgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel aus; aus heifser verdünnter Lösung wurde das Salz in schön gelben Krystallen erhalten.

Aethylconiinquecksilberchlorid. — Quecksilberchlorid giebt in der salzsauren Lösung der Base einen weifsen, harzartig zusammenballenden Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt und sich beim Erkalten der heifs bereiteten Lösung in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen, bei verdünnter Lösung in deutlichen Krystallen (rhombischen, dem Quadrat sich nähernden Tafeln) ausscheidet.

Aethyl-Methylconiin, $C_{22}H_{22}NO$.

Von den verschiedenen Coniinsorten, die zur Untersuchung dienten, gab nur eine bei der Behandlung mit Jodäthyl ausschliefslich Aethylconiin; bei allen andern entstand gleichzeitig neben dem syrupartigen, unkrystallisirbaren Aethyl-

coniinjodid ein anderes krystallinisches Jodid. Die Menge, in der beide Jodide erzeugt wurden, schien, soweit diefs das Augenmafs zu beurtheilen gestattet, verschieden bei den verschiedenen Sorten von Coniin, obgleich stets ein Ueberschufs von Jodäthyl angewandt und die Einwirkung so lange fortgesetzt worden war, bis bei noch längerem Erhitzen keine Abnahme des Jodäthyls mehr Statt fand und die Lösung der Producte schwach sauer reagirte.

Wie bei der Sorte Coniin, die nur Aethylconiin lieferte, so mischten sich auch die andern mit Jodäthyl zu einer anfangs klaren Flüssigkeit; aber selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte die Einwirkung sehr rasch, es entstand ein braunes, zu Boden sinkendes Oel; momentanes Eintauchen in siedendes Wasser genügte, um die Reaction in wenig Augenblicken zu beenden und eine Substanz zu erzeugen, die beim Abkühlen, theilweise schon in siedendem Wasser selbst, zu einem Brei von kleinen Krystallen erstarrt.

Setzt man zu der wässerigen Lösung des Röhreninhalts, die nach der Entfernung des überschüssigen Jodäthyls vollständig geruchlos ist, Kalilauge, so scheidet sich ein braunes, wie Coniin riechendes Oel aus, das sich bald in zwei Schichten trennt, von denen die obere (meist Aethylconiin) flüssig bleibt, während die untere bald krystallinisch erstarrt; aus der milchig-trüben Kalilauge bilden sich bei längerem Stehen noch prachtvolle, das ganze Gefäfs durchziehende Nadeln von über 4 Zoll Länge, die dieselbe Verbindung sind.

Um sicher zu seyn, dafs die Einwirkung wirklich lange genug fortgesetzt worden, wurde ein Rohr mehrere Tage lang der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, ohne dafs das Resultat dadurch ein anderes geworden wäre.

Die durch Kalilauge ausgeschiedenen Krystalle sind :

Aethyl-Methyl-Coniin-Jodid = $C_{22}H_{22}NJ$.

Um sie rein zu erhalten, kann man den festen Röhreninhalt geradezu mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt worden, auswaschen; alles Aethylconiinjodid und Jodäthyl wird so entfernt. Zweckmäfsiger ist es, weil so auch die gleichzeitig erzeugte ölige Base gewonnen wird, beide Jodide in Wasser zu lösen, mit Kalilauge zu fällen und nachdem das Aethylconiin abgenommen ist, die Krystalle des Aethylmethylconiinjodids zu reïnigen, was leicht auf folgende Weise geschieht. Nachdem die gröfste Menge der Kalilauge entfernt, schüttelt man mit Aether, dem wenig Alkohol zugesetzt worden (Aether allein eignet sich nicht, weil dadurch die Krystalle sich nicht zertheilen, im Gegentheil noch fester zusammenballen; Zusatz von etwas Alkohol, in welchem das Jodid sehr löslich ist, bewirkt leicht Zertheilung und macht so das Auswaschen möglich). Man bringt die Krystalle dann auf einen mit Asbest verstopften Trichter, oder nach einander auf verschiedene Filter, bis am letzten keine Spur von Kalilauge mehr wahrzunehmen ist, und wascht mit alkoholhaltendem Aether aus. So gereinigt stellt das Aethylmethylconiinjodid ein schneeweifses Krystallpulver dar, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst, in der Wärme weit mehr als in der Kälte, so dafs eine heifs bereitete concentrirte Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt; auch durch Verdunsten aus wässeriger und alkoholischer Lösung wird es wieder krystallisirt erhalten. Das Jodid ist in Aether und in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich; es wird durch Kalilauge aus der wässerigen Lösung unverändert als weifses Krystallpulver gefällt; ja es kann mit Kalilauge gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, es löst sich dabei auf und scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen Nadeln wieder aus.

Bei 100° verlieren die über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten Krystalle nicht an Gewicht. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,3070 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben : 0,5050 Grm. CO_2 und 0,2329 Grm. HO.

II. 0,3756 Grm. Substanz gaben : 0,6181 Grm. CO_2 und 0,2806 Grm. HO.

III. 0,3292 Grm. Substanz gaben : 0,2632 Grm. Jodsilber.

IV. 0,3474 Grm. Substanz gaben : 0,2770 Grm. Jodsilber.

(Die Analysen I. und III. beziehen sich auf nach der ersten, II und IV auf nach der zweiten Methode gereinigtes Jodid.)

Auf 100 berechnet geben diese Bestimmungen :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{22}	132	44,73	44,86	44,87	—	—
H_{22}	22	7,46	8,42	8,30	—	—
N	14	4,74	—	—	—	—
J	127,1	43,07	—	—	43,24	43,11
	295,1	100,00.				

Aethyl-Methyl-Coniin.

Während das Aethylmethylconiinjodid durch ätzende Alkalien aus seiner wässerigen Lösung ohne Zersetzung zu erleiden gefällt wird, wird es durch frisch gefälltes Silberoxyd leicht zersetzt. Man erhält so die Base in wässeriger Lösung. Diese ist, wenn aus dem reinen Jodid dargestellt, vollständig farblos und geruchlos, sie schmeckt äufserst scharf bitter, reagirt stark alkalisch und wirkt im concentrirten Zustand auf die Epidermis wie Kalilauge. Wird statt des reinen Jodids das durch Einwirkung von Jodäthyl auf Coniin erhaltene Product geradezu angewandt, so erhält man, während das Jodsilber von ausgeschiedenem Aethylconiin zusammen-

ballt, eine anfangs farblose Flüssigkeit, die sich bald rothbraun färbt, von gelöstem Aethylconiin coniinartig riecht und etwas Silber in Lösung enthält.

Die Lösung des Aethylmethylconiins kann ohne Zersetzung zu erleiden eingedampft und gekocht werden; beim Verdunsten hinterläfst sie, während viel Kohlensäure angezogen wird, eine farblose, theilweise krystallisirte (wohl nur kohlensaures Salz?) Masse, die an feuchter Luft rasch zerfliefst.

Salze des Aethylmethylconiins.

Dafs das Aethylmethylconiin aus der Luft mit Begierde Kohlensäure anzieht, ist eben erwähnt worden; wir erhielten das kohlensaure Salz in langen Nadeln durch Verdampfen der wässerigen Base in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Sämmtliche Salze der Base, deren Darstellung wir versucht haben, sind krystallisirbar; das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, oxalsaure und essigsaure Salz wurden durch Verdunsten im luftleeren Raum über Schwefelsäure krystallisirt erhalten; sie sind sämmtlich in Wasser sehr löslich, die meisten an feuchter Luft zerfliefslich.

Gegen eine alkalische Lösung von Jodkalium verhält sich das Aethylmethylconiin ebenso, wie Hofmann's Teträthylammonium, es werden Krystalle des Jodids ausgeschieden.

Doppelsalze des Aethylmethylconiins.

Aethylmethylconiinplatinchlorid. — Während das Platinsalz des Aethylconiins in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, scheidet sich auf Zusatz von wässerigem Platinchlorid zur wässerigen salzsauren Lösung des Aethylmethylconiins in wenig Augenblicken ein schön gelbes krystallinisches Salz aus (mikroscopische Octaëder, die zu verzweigten Nadeln gruppirt sind). Aus verdünnter Lösung scheidet es sich erst

allmälig in prachtvollen Octaëdern aus. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem mehr löslich, unlöslich in Aether und Alkohol.

Die Analyse des im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab :

I. 0,4931 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben : 0,6398 Grm. CO_2, und 0,2908 Grm. HO.

II. 0,6217 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben : 0,8088 Grm. CO_2 und 0,3642 Grm. HO.

III. 0,1406 Grm. gaben 0,0372 Grm. Platin.

IV. 0,3792 Grm. gaben 0,1004 Grm. Platin.

V. 0,8986 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt : 1,1728 Grm. CO_2 und 0,5314 Grm. HO.

VI. 0,1374 Grm. gaben 0,0362 Grm. Platin.

Auf 100 berechnen sich daraus folgende Zahlen :

	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{22}	132	35,37	35,39	35,48	—	—	35,59	—
H_{22}	22	5,89	6,55*)	6,51	—	—	6,57	—
N	14	3,75	—	—	—	—	—	—
Cl_3	106,5	28,54	—	—	—	—	—	—
Pt	98,7	26,45	—	—	26,46	26,47	—	26,35
	373,2	100,00.						

Aethylmethylconiingoldchlorid. — Goldchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Base einen schwefelgelben, flockigen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag, der aus heifser

*) Bei der Analyse des Platinsalzes sowohl wie bei der des Jodids haben wir den Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden ; da indefs keine andere Formel zu den für C, J und Pt gefundenen Zahlen besser stimmende Zahlen giebt, können wir diefs nur dem Umstand zuschreiben, dafs die Substanz während des Füllens Feuchtigkeit aufgenommen hatte, und behalten die gegebenen Formeln ($C_{16}H_{15}N$ für Coniin) umsomehr bei, da uns eine Ammoniakbase mit paaren Wasserstoffäquivalenten höchst unwahrscheinlich scheint.

wässeriger Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln ausfällt. Das getrocknete Salz schmilzt beim Erhitzen (schon unter 100°) und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Wir haben uns mit zwei Metallbestimmungen begnügt :

I. 0,4286 Grm. des über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten Salzes gaben 0,1654 Grm. Gold.

II. 0,5220 Grm. Substanz gaben : 0,2022 Grm. Gold.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{22}	132	26,03	—	—
H_{22}	22	4,34	—	—
N	14	2,76	—	—
Cl_4	142	28,01	—	—
Au	197	38,86	38,59	38,74
	507	100,00.		

Verbindungen mit Quecksilberchlorid. — Durch Eingiefsen der salzsauren Lösung der Base in eine Lösung von Quecksilberchlorid wurde ein weifser, deutlich krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser, Alkohol und selbst in Aether ziemlich löslich ist.

0,2332 Grm. des im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben : 0,1600 Grm. HgS und 0,2312 Grm. AgCl.

In 100 Theilen des Salzes sind also enthalten :

Hg 59,15; Cl 24,52

Zahlen, die nur mit der Formel :

$$C_{22}H_{22}NCl + 6\ HgCl$$

übereinstimmen, die folgende Zahlen verlangt :

	Theorie		Versuch
C_{22}	132	12,98	—
H_{22}	22	2,16	—
N	14	1,38	—
Cl_7	248,5	24,45	24,53
Hg_6	600	59,03	59,15
	1016,5	100,00.	

Erhitzt man dieses Salz mit Wasser, so schmilzt es, löst sich dann auf und es scheidet sich bei längerem Stehen ein neues Quecksilbersalz in grofsen Krystallen aus.

1,6622 Grm. dieses Salzes über Schwefelsäure getrocknet gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt : 0,8688 Grm. CO_2, 0,4042 Grm. HO und 0,9438 Grm. Hg

	berechnet		gefunden
C_{22}	132	14,98	14,25
H_{22}	22	2,50	2,70
N	14	1,59	—
Cl_6	213	24,18	—
Hg_5	500	56,75	56,78
	881	100,00.	

Das Salz hat also die Formel :

$$C_{22}H_{22}NCl + 5\ HgCl$$

enthält mithin 1 Aeq. HgCl weniger, als das gefällte.

Sämmtliche Eigenschaften des Aethylmethylconiins und seiner Salze sprechen dafür, dafs es der vierten der Hofmann'schen Basenreihen angehört, dafs es eine Ammoniumbase ähnlich wie Teträthylammonium, Triäthylanilin etc., denen es sich scharf characterisirt anreiht. Zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht blieb noch übrig, das Aethylmethylconiin von neuem der Einwirkung des Jodäthyls auszusetzen. Es wurde zu diesem Zweck eine concentrirte und möglichst kohlensäurefreie Lösung der Base mit Jodäthyl in zwei Röhren eingeschmolzen und der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Die eine nach wenig Minuten geöffnet zeigte schon schwach saure Reaction und gab mit Kalilauge Krystalle, die dem Ansehen nach nicht von dem früheren Jodid zu unterscheiden waren; die andere wurde acht Tage lang im Wasserbade erhitzt und der Inhalt dann zur Darstellung eines Platinsalzes verwendet, dessen Platingehalt wie folgt gefunden wurde :

I. 0,4286 Grm. Substanz gaben 0,1140 Grm. Pt.
II. 0,3054 „ „ „ 0,0811 „ „

Es giebt diefs in Procenten :

	I.	II.
Pt	26,59	26,55.

Aethylmethylconiinplatinchlorid verlangt :

Pt 26,45 pC.

Es war somit erwiesen, dafs kein weiteres Aeq. Aethyl mehr aufgenommen worden war; Aethylmethylconiin und Jodäthyl hatten sich gegenseitig zersetzt zu Aethylmethylconiinjodid und Alkohol.

Diesem Verhalten entspricht auch das des Jodids und der Base selbst beim Erhitzen. Erhitzt man das trockene Jodid in einer Retorte, so schmilzt es erst, ohne sich zu zersetzen, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei gröfserer Hitze zeigt es dasselbe Verhalten, wie Hofmann's Teträthylammoniumjodid : es bilden sich Jodäthyl und eine nach Coniin riechende Base, die schnell und theilweise während der Destillation selbst das Jodid reproduciren.

Wie oben schon erwähnt, kann die wässerige Lösung der Base, ohne Zersetzung zu erleiden, siedend eingedampft werden, unter starkem Blasenwerfen entweicht nichts als Wasser. Erst nachdem die Lösung so concentrirt geworden, dafs sie beim Erkalten breiartig erstarrt, tritt Zersetzung ein. Unter lebhaftem Schäumen destillirt dann, neben Wasser, eine neue ölartige Base über, die anfangs farblos, gegen Ende der Destillation schwach gelb gefärbt wird. Gleichzeitig entwickelt sich ein permanentes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das durch sein Verhalten zu Brom als Aethylen erkannt wurde. (Es bildet unter Wärmeentwicklung ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, von ätherartigem Geruch und in einem Kältegemisch erstarrend.) In der Retorte bleibt eine Spur verkohlter Materie.

Die ölige Base ist :

$$\textit{Methylconiin}^{*)} = C_{18}H_{17}N.$$

Sie ist ein farbloses, wie Coniin riechendes Oel, leichter als Wasser und in demselben wenig löslich, indem es ihm stark alkalische Reaction mittheilt. In kaltem Wasser löst es sich mehr als in warmem; es zeigt in der Hinsicht dasselbe Verhalten wie Aethylconiin.

Die geringe Quantität, in der wir die Base nur erhalten konnten, machte den Versuch, sie wasserfrei darzustellen, wozu nach den bei Aethylconiin gemachten Erfahrungen wenig Aussicht vorhanden war, unmöglich und gestattete überhaupt kein ausführliches Studium ihrer Eigenschaften. Auf den Versuch, durch Jodäthyl daraus wieder Aethyl-Methyl-Coniin zu erhalten, mufste ebenfalls verzichtet werden. Wir konnten in der Beziehung nur darthun, dafs so ein krystallisirtes Product erhalten wird.

Ueber die Zusammensetzung der Base läfst die Art ihrer Entstehung kaum einen Zweifel. Sie ist offenbar $C_{18}H_{17}N$, und ihre Bildung aus Aethylmethylconiin erfolgt nach dem Schema :

$$C_{22}H_{22}NO = C_{18}H_{17}N + C_4H_4 + HO.$$

Für diese Zusammensetzung spricht auch noch folgende Analyse :

Eine Quantität der Base mit Kupferoxyd in einem luftleeren Rohr verbrannt gab ein Gasgemenge, in welchem Kohlensäure und Stickstoff in folgendem Verhältnifs gefunden wurden **) :

---

*) Wir bemerken hier nochmals, dafs der Name Methylconiin Nichts weiter bezeichnen soll, als dafs die Verbindung C_2H_2 mehr enthält, wie Coniin ($C_{16}H_{15}N$).

**) Bei dieser und den andern relativen Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen, bei denen es auf ein möglichst genaues Messen des

	angewandte Gasmenge	gefunden N	demnach CO_2	Verhältnifs von N : CO_2
1)	54 CC.	2,85	51,15	1 : 17,97
2)	55 „	2,85	52,15	1 : 17,96
3)	58 „	3,00	55,00	1 : 18,33
			Mittel	1 : 18,09.

Stickstoffs wesentlich ankam, haben wir uns von Mechanikus Fastré in Paris angefertigter Gasmefsröhren bedient, deren Form von den gewöhnlichen etwas abweicht und die, wie wir glauben, gröfser Genauigkeit der Analyse zulassen.

Ein 2 Centimeter weites, in Cubikcentimeter eingetheiltes Rohr gestattet, gröfsere Mengen von Gas (bis 60 CC.) der Analyse zu unterwerfen, während ein oben an dieses angelöthetes engeres Rohrstück, das in Zehntheile von Cubikcentimetern getheilt ist, ein genaues Messen der Stickstoffmenge ermöglicht. — Andererseits wurden freilich durch die geringere Weite des oberen Rohres zwei (in entgegengesetztem Sinne wirkende) Fehlerquellen vermehrt. Die bei so engem Rohr schon merkbare Capillarität erhöhte das Niveau, während durch die an den Wänden anhaftende Kalilauge, die statt festen Aetzkalis angewandt werden mufste, der Röhreninhalt vermindert und so das Niveau herabgedrückt wurde. Durch eine Reihe sorgfältiger Versuche haben wir uns überzeugt, dafs beide Fehler (und der durch Tension des Wasserdampfes veranlafste) sich nahezu aufheben.

Was die Genauigkeit dieser Analysen angeht, so bemerken wir: dafs für ein Verhältnifs von C : N = 22 : 1 bis 16 : 1 für 55 verwendete Cubikcentimeter Gas die Stickstoffmenge für jedes Kohlenstoffäquivalent noch um 1,2 bis 1,8 Zehntheile von Cubikcentimetern, also um ebensoviel Theilstriche differirt, so dafs freilich ein Unterschied von einem halben Theilstrich in der beobachteten Stickstoffmenge das Verhältnifs von 20 : 1 in 19,6 : 1 ändert.

Obgleich die Methode darnach an Genauigkeit noch Vieles zu wünschen übrig läfst, glaubten wir doch sie im vorliegenden Fall, wo wegen geringer Menge von Material keine andere Analyse möglich war, anwenden zu dürfen. Die Resultate fallen, wie die andern so ausgeführten Analysen zeigen, genau genug aus; wenn man nur Sorge trägt, den Verbrennungsapparat durch langes Durchleiten von Wasserstoffgas vollständig luftleer zu machen, wenn man die Verbrennung mit äufserster Vorsicht leitet und bei flüchtigen Substanzen die Substanz in enghalsigen, vollständig angefüllten Kügelchen einbringt, so dafs nicht die aus den Kügelchen ausgetriebene Luft den Stickstoffgehalt vermehrt.

Diäthylconiin, $C_{24}H_{24}NO$.

Bringt man das früher beschriebene Aethylconiin mit Jodäthyl zusammen, so erfolgt schon in der Kälte rasch Einwirkung, nach 12stündigem Stehen ist die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Um sicher zu seyn, dafs die Reaction beendigt, wurde die Röhre in siedendes Wasser gesetzt. Die Krystalle schmolzen dabei zu einer über dem Jodäthyl stehenden Schichte, die beim Erkalten wieder zu einem Brei von Krystallen erstarrte.

Diäthylconiinjodid. — Die Krystalle sind kleiner, weit weniger scharf begrenzt und weicher, als die des Aethylmethylconiinjodids; sie sind in Wasser und Alkohol sehr löslich, weniger in Aether, doch wollte eine Reinigung nach der bei Aethylmethylconiinjodid angegebenen Weise nicht gelingen, so dafs auf die Analyse verzichtet werden mufste.

Diäthylconiin wurde aus dem Jodid durch frisch gefälltes Silberoxyd in wässeriger Lösung erhalten. Diese ist geruchlos, scharf bitter und stark alkalisch.

Diäthylconiinplatinchlorid. — Durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Diäthylconiins wurde, obgleich beide Lösungen ziemlich concentrirt waren, keine Fällung erhalten; bei vorsichtigem Eindampfen im Wasserbad schied sich ein krystallinisches Salz aus, das mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate :

I. 0,4191 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5675 Grm. CO_2 und 0,2514 Grm. HO.

II. 0,7544 Grm. Substanz gaben 0,1924 Grm. Platin.

III. 0,3386 „ „ „ 0,0866 „ „

IV. 0,4012 „ „ „ 0,1024 „ „

V. 0,4350 „ „ „ 0,1116 „ „

	Theorie		Versuche				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{24}	144	37,19	36,93	—	—	—	—
H_{24}	24	6,20	6,66	—	—	—	—
N	14	3,61	—	—	—	—	—
Cl_3	106,5	27,51	—	—	—	—	—
Pt	98,7	25,49	—	25,50	25,57	25,52	25,65
	387,2	100,00.					

Diäthylconiingoldchlorid. — Schwefelgelber, halbflüssiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten als krystallinisch erstarrende Tropfen ausscheidet.

Diäthylconiinquecksilberchlorid. — Quecksilberchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Base einen weifsen flockigen Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt und bei längerem Stehen der heifs bereiteten Lösung sich in mikroscopischen Krystallen absetzt.

Die geringe Menge, in der wir das Diäthylconiin nur erhalten hatten und die Unmöglichkeit, es aus andern Coniinsorten wieder rein darzustellen, liefsen uns keine weiteren Versuche mit der Base anstellen. Indessen lassen die beobachteten Eigenschaften, die es vom Aethylconiin scharf trennen und dem Aethylmethylconiin an die Seite setzen, von welchem es sich jedoch auch wesentlich, besonders durch die weit gröfsere Löslichkeit des Jodids und des Platinsalzes, unterscheidet, wohl keinen Zweifel, dafs das Diäthylconiin eine dem Teträthylammonium entsprechende Verbindung ist, so dafs es durch weitere Behandlung mit Jodäthyl kein Aethyl mehr aufnehmen und beim Erhitzen in ölbildendes Gas und Aethylconiin zerfallen würde.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs wir nie die Basen der Coniinreihe (Aethylconiin und Diäthylconiin) durch

Behandeln mit Jodäthyl in Methylconiin oder Aethylmethylconiin haben übergehen sehen; oder umgekehrt. Aus Aethylconiin wurde durch Behandeln mit Jodäthyl Diäthylconiin erzeugt; während Aethylmethylconiin sich durch Hitze zu Methylconiin zersetzt. Daſs alle Basen einer Reihe angehören, deren Glieder um C_4H_4 von einander verschieden sind, was bei Verdoppelung der Formeln gedacht werden könnte, kann demnach (abgesehen davon, daſs Nichts dafür spricht, die Formel der Verbindungen zu verdoppeln und sie so vom Typus Ammoniak zu entfernen) nicht angenommen werden, und es bleibt nur die Annahme: daſs das rohe Coniin selbst ein Gemenge von zwei um C_2H_2 verschiedenen Basen sey.

Es blieb daher noch übrig, zu entscheiden, welche Formel die im käuflichen Coniin enthaltene Verbindung habe, die zur Bildung des Aethylmethylconiins Veranlassung gegeben. Sie konnte ebensowohl $C_{14}H_{13}N$ als $C_{18}H_{17}N$ seyn. Im ersten Fall wäre das Aethylmethylconiin durch Aufnahme von 2 Aeq. C_4H_5, im zweiten durch Aufnahme von 1 Aeq. C_4H_5 an die Stelle von 2 resp. 1 Aeq. H entstanden. Letztere Ansicht schien von vorn herein die wahrscheinlichere. Es sprach dafür die Leichtigkeit, mit der das krystallisirte Aethylmethylconiinjodid durch Einwirkung von Jodäthyl auf käufliches Coniin entstanden war, während aus Einer Coniinsorte nicht direct Diäthylconiin, sondern erst Aethylconiin erzeugt wurde, das dann seinerseits durch Jodäthyl leicht in Diäthylconiin übergeführt wird (offenbar weil Jodäthyl auf die freie Base, nicht aber auf das schon gebildete Jodid substituirend einwirkt).

Um diese Frage zu entscheiden, schien es zweckmäſsig, das rohe Coniin, so wie es der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen worden war, zu analysiren. War die zur Bildung des Aethylmethylconiins Veranlassung gebende Verbindung $C_{14}H_{13}N$, so muſste das Verhältniſs des C zum N

im rohen Coniin kleiner als 16 : 1; war sie dagegen $C_{18}H_{17}N$, so mufste es gröfser als 16 : 1 gefunden werden. Leider haben wir es versäumt, die Sorte Coniin, die bei der Behandlung mit Jodäthyl nur Aethylconiin geliefert hatte, der Analyse zu unterwerfen. Zwei andere Sorten Coniin, die mit Jodäthyl beide substituirte Basen geliefert hatten, gaben folgende analytische Resultate :

Erste Sorte :

0,2822 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben : 0,7328 Grm. CO_2 und 0,3242 Grm. HO.

0,3730 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben : 0,5508 Grm. Platinsalmiak, der beim Glühen 0,2483 Grm. Platin lieferte. Der Stickstoff berechnet sich danach auf 100 aus dem Platinsalmiak zu 9,26; aus dem Platin = 9,44; im Mittel 9,35.

Auf 100 berechnet :

		Verhältnifs der Aequivalente
C	70,82	17,65
H	12,76	
N	9,35	1
	92,93.	

Dasselbe Coniin mit Kupferoxyd in einem luftleeren Rohr verbrannt, gab ein Gasgemenge, dessen relativer Kohlensäure- und Stickstoffgehalt wie folgt gefunden wurde :

	verwandtes Gas	gefunden N	CO_2	Verhältnifs von $N : CO_2$
1)	55 CC.	3,0	52	1 : 17,33
2)	52,5 „	2,8	49,7	1 : 17,75
			Mittel	1 : 17,54.

Zweite Sorte Coniin :

0,2909 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben : 0,7626 Grm. CO_2 und 0,3414 Grm. HO.

0,3743 Grm. Coniin gaben 0,5649 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 9,47 pC. N; und beim Glühen : 0,2554 Grm. Platin, entsprechend 9,68 pC. N; im Mittel 9,57 pC. N.

Auf 100 berechnet :

		Verhältnifs der Aequivalente
C	71,50	17,5
H	13,04	
N	9,57	1
	94,11.	

Mit Kupferoxyd in einer luftleeren Röhre verbrannt gab dieselbe Coniinsorte ein Gasgemenge, von welchem :

	verwendetes Gas	gaben N	CO_2	Verhältnifs von N : CO_2
1)	55 CC.	2,95	52,05	1 : 17,64
2)	57 „	3,15	53,85	1 : 17,09
			Mittel	1 : 17,36.

Die für beide Coniinsorten gefundene Zusammensetzung bestätigt die oben ausgesprochene Ansicht, dafs das Aethylmethylconiin durch Aufnahme von C_4H_4 aus dem im rohen Coniin enthaltenen Methylconiin ($C_{18}H_{17}N$) entstanden sey. Die untersuchten Coniinsorten erscheinen demnach als Gemenge von :

Coniin $C_{16}H_{15}N$ mit
Methylconiin $C_{18}H_{17}N$.

Wir haben weiter von beiden Coniinsorten Platinsalze dargestellt und zwar in der Weise, dafs eine salzsaure Lösung von Coniin mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt und durch Zusatz von Aether das Platinsalz in krystallinischer Form gefällt wurde.

Das Platinsalz der zweiten Coniinsorte gab :

0,3032 Grm. gaben 0,0876 Grm. Pt, entsprechend 28,89 pC. Platin.

Das der ersten Sorte gab :

0,4167 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :
0,4542 Grm. CO_2 und 0,1954 Grm. HO.

0,4956 Grm. Salz gaben 0,1442 Grm. Platin.

Die daraus abgeleitete Zusammensetzung in 100 Theilen stimmt sehr nahe mit den von Blyth *) gefundenen Zahlen; beiden stehen die aus der Formel $C_{16,8}H_{15,8}N$ abgeleiteten am nächsten :

	gefunden	Blyth		berechnet aus : $C_{16,8}H_{15,8}N$
C	29,73	29,87	29,56	30,02
H	5,21	5,39	4,92	4,70
N	—	4,05	—	4,17
Cl	—	—	—	31,72
Pt	29,09	29,16	29,07	29,39
				100,00.

Dafs beide Salze Gemenge sind von zwei verschiedenen Platinsalzen, kann nicht wohl bezweifelt werden; aber in unserem Platinsalz ist das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Platin ein anderes, wie das des Kohlenstoffs zum Stickstoff in dem Coniin, aus dem das Salz erhalten wurde. Wir glauben, dafs bei der Fällung des Platinsalzes mehr von der Base $C_{16}H_{15}N$ gefällt wird, während das Salz der Base : $C_{18}H_{17}N$ zum gröfsten Theil in Lösung bleibt, was mit dem Verhalten des Methylconiinplatinchlorids übereinstimmt, das wir durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung nicht erhalten konnten.

Es ist oben **) angegeben worden, dafs aus der wässerigen Lösung des durch Einwirkung von Jodäthyl auf Coniin

*) Diese Ann. LXX, 83.

**) S. 136.

erhaltenen Productes durch Kalilauge ein sich in zwei Schichten trennendes Oel abgeschieden wurde, von welchen eine zu krystallinischem Aethylmethylconiinjodid erstarrte, während die andere flüssig blieb. Dieser flüssige Theil (von dem seither angenommen wurde, er sey reines Aethylconiin) ist frei von Jod, besitzt den Geruch des Coniins und wird durch Destillation farblos erhalten. Er besteht der gröfseren Menge nach aus Aethylconiin ($C_{20}H_{19}N$), enthält aber noch eine an Kohlenstoff ärmere Basis beigemengt, von der eine vollständige Trennung nicht gelang. Behandelt man die gemischte Base wieder mit Jodäthyl, so wird neben Diäthylconiinjodid noch wenig Aethylmethylconiinjodid gebildet, das durch anhaltendes Auswaschen mit Alkohol, in dem es weit weniger löslich ist, als Diäthylconiinjodid, rein erhalten werden kann. Die Platinbestimmung VI Seite 140 bezieht sich auf ein aus so dargestelltem Jodid erhaltenes Platinsalz.

Auch durch Darstellung der Platinsalze gelingt eine annähernde Trennung beider Basen, die wenigstens genügt, die Existenz beider in dem erhaltenen Product nachzuweisen. Operirt man nämlich mit concentrirten wässerigen Lösungen, so wird Aethylmethylconiinplatinchlorid gefällt (das durch Umkrystallisiren gereinigt wird), während Diäthylconiinplatinchlorid in Lösung bleibt. Die Verbrennung V Seite 140 bezieht sich auf so erhaltenes Aethylmethylconiinplatinchlorid; die Bestimmungen IV und V Seite 146 auf so erhaltenes Diäthylconiinplatinchlorid.

Wir halten daraus für nachgewiesen, dafs das krystallisirte Jodid ein Gemenge von Aethylmethyl- und Diäthylconiinjodid ist, und nehmen an, dafs die flüssige Base, aus der dieses Gemenge durch Einwirkung von Jodäthyl erhalten wurde, die beiden Basen :

$C_{20}H_{19}N$ und

$C_{18}H_{17}N$

enthielt, aus denen das krystallisirte Jodid entstand nach dem Schema :

$$C_{20}H_{19}N + C_4H_5J = C_{24}H_{24}NJ$$
$$C_{18}H_{17}N + C_4H_5J = C_{22}H_{22}NJ.$$

Dafs bei Einwirkung des Jodäthyls auf das käufliche Coniin die Substanz $C_{20}H_{19}N$ durch Substitution erhalten worden, kann wohl nicht bezweifelt werden. Ob aber die Base $C_{18}H_{17}N$ ebenso aus $C_{14}H_{13}N$ entstanden, oder ob sie als solche im Coniin enthalten gewesen und der Einwirkung des Jodäthyls entgangen, wagen wir nicht zu entscheiden. Erstere Ansicht scheint uns die wahrscheinlichere, und wäre dann das angewandte Coniin ein Gemenge gewesen aus :

$C_{14}H_{13}N$
$C_{16}H_{15}N$ und
$C_{18}H_{17}N$.

Werfen wir nun noch einen Blick auf die früheren, von Ortigosa *) und von Blyth **) ausgeführten Analysen des Coniins und seines Platinsalzes.

Im Liebig'schen Jahresbericht (1849, S. 388) ist schon hervorgehoben worden, dafs Ortigosa's Analysen des Platinsalzes für die von Gerhardt für das Coniin vorgeschlagene Formel $C_{16}H_{15}N$ sprechen; in der That stimmen die von ihm gefundenen Zahlen hinlänglich mit den aus der Formel berechneten. Leider hat Ortigosa keine Stickstoffbestimmung des Coniins selbst ausgeführt; rechnet man seine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in der eben angegebenen Weise um, indem man von der freilich etwas willkürlichen Annahme ausgeht, der Stickstoff sey nach der qualitativen Methode bestimmt und sein Verhältnifs zum Kohlenstoff wie 1 : 16 gefunden worden (in Ortigosa's

---

*) Diese Ann. XLII, 313.

**) Ebendaselbst LXX, 73.

Platinsalzanalysen steht das Pt zum C im Verhältnifs wie 1 : 16,11), so ergeben sich Zahlen, die auffallend mit den aus der Formel $C_{16}H_{15}N$ abgeleiteten übereinstimmen :

	Ortigosa I.	Ortigosa II.	umgerechnet I.	umgerechnet II.	berechnet aus: $C_{16}H_{15}N$
C	75,44	74,94	76,64	76,79	76,80
H	12,17	11,98	12,19	12,01	12,00
N	(11,00)	(10,93)	11,17	11,20	11,20.

Blyth's Zahlen stimmen in derselben Weise umgerechnet weniger gut mit der Formel; indessen macht es der geringere Platingehalt und der höhere Kohlenstoffgehalt seines Platinsalzes wahrscheinlich, dafs das von ihm untersuchte Coniin von der an Kohlenstoff reicheren Base enthielt, die wir mit Methylconiin bezeichnet haben. In der That steht der Stickstoffgehalt im Blyth'schen Coniinplatinsalz zum Kohlenstoffgehalt im Verhältnifs wie : 1 N : 17,0 C (und 1 N : 17,2 C), und wenn man dieses Verhältnifs in die Analyse des Coniins einführt und dann umrechnet, bekommt man Zahlen, die annähernd mit der Formel $C_{17}H_{16}N$ (die sich von der von Blyth fürs Coniin gewählten nur durch 1 Aeq. H unterscheidet, das sie weniger enthält) übereinstimmen.

	Blyth gefunden	Blyth umgerechnet	$C_{17}H_{16}N$
C	75,11	76,46	77,27
H	13,06	13,10	12,12
N	(10,25)	10,44	10,61.

Wir glauben danach, dafs das von Blyth untersuchte Coniin ein Gemenge von $C_{16}H_{15}N$ und $C_{18}H_{17}N$ zu etwa gleichen Aequivalenten gewesen; während das von Ortigosa analysirte nahezu reines Coniin ($C_{16}H_{15}N$) war und bei der Behandlung mit Jodäthyl (wie die eine Sorte, die uns diente) nur Aethylconiin geliefert haben würde.

Noch müssen wir erwähnen, dafs wir stets beim Eindampfen oder Erwärmen der Platin- oder Quecksilbersalze des Coniins sowohl als der daraus erhaltenen substituirten Basen Geruch nach Buttersäure wahrgenommen haben; einmal, bei dem leicht zersetzlichen Aethylconiinquecksilberchlorid, haben wir diese Säure, die Blyth schon als Oxydationsproduct des Coniins beobachtet hatte, mit Bestimmtheit nachgewiesen. Danach erscheint die Ansicht, dafs das Coniin eine 8 Aequivalente Kohlenstoff enthaltende Atomgruppe enthalte, allerdings höchst wahrscheinlich; ob diese aber, wie R. Wagner *) vermuthet, C_8H_7 oder vielleicht C_8H_9, mufs weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen, die, weil für den Augenblick kein weiteres Material aufzutreiben war, nicht so vervollständigt werden konnten, wie wir es gewünscht hätten, ziehen wir den Schlufs:

1) Das käufliche Coniin ist (meist) ein Gemenge von zwei (oder mehr) homologen Basen.

2) Die mit Coniin bezeichnete Verbindung $C_{16}H_{15}N$ gehört der zweiten Reihe flüchtiger organischer Basen an. Sie enthält 1 Aeq. durch s. g. Radicale vertretbaren Wasserstoff, während der übrige Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ($C_{16}H_{14}$) die Rolle von 2 Aeq. H spielt.

3) Die zweite im rohen Coniin enthaltene Base (Methylconiin = $C_{18}H_{17}N$) ist eine Nitrilbase; es kann in ihr kein Wasserstoff mehr durch s. g. Radicale ersetzt werden; durch weitergehende Substitution geht sie in eine nicht flüchtige Ammoniumbase über.

---

*) Journ. f. pr. Chem. LI, 238.

Schliefslich stellen wir die in dieser Abhandlung beschriebenen Basen nochmals zusammen :

Coniin $= C_{16}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$

Methylconiin $= C_{18}H_{17}N$

Aethylconiin $= C_{20}H_{19}N = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\C_4\ H_5\end{matrix}\right\}N$

Aethylmethylconiin $= C_{22}H_{22}NO = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}\\C_4\ H_5\end{matrix}\right\}NO$

Diäthylconiin $= C_{24}H_{24}NO = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\C_4\ H_5\\C_4\ H_5\end{matrix}\right\}NO.$

Ueber essigsaure und andere Verbindungen der Thonerde;

von *Walter Crum.*

(Gelesen vor der Philosophical Society zu Glasgow am 27. April 1853.)

Das Salz, von welchem bei der Darstellung der meisten in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen ausgegangen wurde, ist das schwefelsaure Thonerdesalz Al_2O_3, $3\,SO_3$, welches jetzt in dem nördlichen Theil von England unter der Handelsbezeichnung „concentrirter Alaun“ in grofsen Mengen bereitet wird. Es wird durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon gebildet, und wenn es bis zu einem gewissen Grade gereinigt ist, eingedampft und in Form von Kuchen in den Handel gebracht.

Die hauptsächlichste Verunreinigung dieses Handelsartikels ist Kalialaun. Zur Abscheidung des letztern läfst sich die Unlöslichkeit desselben in einer gesättigten Lösung der schwefelsauren Thonerde benutzen. Käuflicher „concentrirter

Alaun“ wurde in einer Quantität siedenden Wassers gelöst, welche bei niedriger Temperatur nicht Alles aufgelöst halten konnte; bei dem Erkalten schied sich ein Theil der schwefelsauren Thonerde und fast aller vorhandene Kalialaun ab und wurde mittelst Filtriren durch Baumwollenzeug von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wurde abgedampft und bei dem Abkühlen schied sich die schwefelsaure Thonerde in körnig-schwammigen Massen aus. Diese wurden durch Ablaufenlassen und starkes Auspressen zwischen dicken Schichten Baumwollenzeug möglichst von der Mutterlauge befreit, dann in siedendem Wasser aufgelöst, wiederum zum Krystallisiren gebracht und ausgepreſst.

So wurde ein Salz enthalten, das kaum noch Spuren von der arsenigen Säure und dem Kali enthielt, welche das Rohmaterial verunreinigt hatten, nebst etwas Eisen und Chlornatrium. Dieses Salz hat die Zusammensetzung Al_2O_3, $3\ SO_3 + 18\ HO$, welche zuerst von Boussingault 1825 einer haarförmigen Substanz beigelegt wurde, die sich in dem schwarzen Thonschiefer der Anden in Columbia, nahe bei Bogota findet. Er fand nachher dieselbe Substanz an dem Vulkan von Pasto (im nördlichen Quito), wo sie durch die Einwirkung der schwefligen Dämpfe auf den Thonschiefer gebildet wird. Sie kommt hier in solcher Menge vor, daſs die Einwohner von Pasto in den Stand gesetzt sind, sie für den Bedarf der ganzen Umgegend darzustellen. Sie lösen sie in Wasser auf, dampfen die Lösung zur Trockne ein und formen den Rückstand in kugelige Massen, wie Campher, die vollkommen frei von Eisen sind.

Dieselbe Substanz bildet sich in der Nachbarschaft aus einem Schwefelkies führenden Thonschiefer, in welchem Falle sie mit schwefelsaurem Eisen vermischt oder verbunden ist.

Die Menge des „concentrirten Alauns“, welche jetzt jährlich in Newcastle und Sowerby-Bridge dargestellt wird,

beträgt nach den durch Herrn Wilson von Hurlet mir mitgetheilten Angaben . . . . 1,500 Tonnen
die des krystallisirten Alauns (hauptsächlich
Ammoniakalauns) in England . . . . 13,200 „
die desselben in Schottland . . . . 4,200 „
zusammen wird in Grofsbrittanien bereitet . 18,900 „

Nach einer Schätzung des Herrn Wilson wird etwa ein Viertel dieser Quantität in den Kattundruckereien verbraucht, und mehr oder weniger vollständig in essigsaure Thonerde verwandelt. Es existirt wohl kaum ein anderes Beispiel, dafs eine so wichtige und im Gewerbswesen in so ausgedehntem Mafsstab angewendete Substanz, wie die essigsaure Thonerde, so wenig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat.

Unlösliche essigsaure Salze der Thonerde.

I. *Unlösliche zweifach-essigsaure Thonerde mit 5 At. Wasser.* — Ein essigsaures Thonerdesalz wurde gebildet durch Mischung concentrirter Lösungen von schwefelsaurer Thonerde (die in der eben angegebenen Weise gereinigt war) und essigsaurem Bleioxyd. Die Lösungen wurden langsam in ein mit kaltem Wasser umgebenes Gefäfs zusammengegossen und darin umgerührt, um die Temperatur der Mischung niedrig zu halten. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Blei des gelöst gebliebenen schwefelsauren Bleioxyds auszufällen, und dann mit essigsaurem Baryt, um die Schwefelsäure niederzuschlagen.

Die concentrirteste Lösung, welche auf diese Art erhalten wurde, enthielt etwa 5 pC. Thonerde.

Wird eine solche Lösung (oder auch eine solche, die nur 4 pC. Thonerde enthielt) ruhig bei 15 bis 21° C. stehen gelassen, so beginnt sie nach 4 bis 5 Tagen, ohne dafs sie erheblich an Durchsichtigkeit verliert, an der Wandung des

Gefäſses eine Kruste abzusetzen, deren Dicke allmälig zunimmt. Läſst man nach dem Ausgieſsen der Flüssigkeit die Kruste trocknen, so löst sie sich leicht in harten porcellanartigen Platten von dem Gefäſse ab. Läſst man die Flüssigkeit nicht ganz ruhig stehen, so trübt sie sich nach einigen Tagen, und die dann gebildete Kruste ist leichter zerreiblich. Bei niedriger Temperatur bleibt die Lösung viel länger unverändert. Wird das Salz zum Rothglühen erhitzt, so schwärzt es sich durch die Zersetzung eines Theils der darin enthaltenen Essigsäure, und verändert dann nur sehr schwach die Farbe von befeuchtetem Lackmuspapier, zum Beweis, daſs es nur wenig Alkali enthält. Bei der Prüfung der Lösung in Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd ergab sich eine Spur Chlor; auch enthielt es etwas Eisen. Von diesen Verunreinigungen wurde es auf die weiter unten angegebene Weise gereinigt.

Zur Bestimmung der in einem solchen Salz enthaltenen Menge Thonerde genügt es, dasselbe in einem Platintiegel mit rectificirter starker Schwefelsäure zu befeuchten, die überschüssige Säure über einer Weingeistlampe zu verdampfen und den Rückstand eine halbe Stunde lang in einem Ofen weiſs zu glühen. Durch die Schwefelsäure wird die Essigsäure ausgetrieben und damit die Beimengung von Kohle vermieden. Die Entweichung des Wassers wird auch auf diese Art befördert, und das rückständige Pulver — welches ohne Anwendung von Schwefelsäure beim Glühen so fein ausfällt, daſs ein Verlust an demselben durch Verstäuben kaum zu vermeiden ist — ist cohärenter.

Ich versuchte zuerst, den Gehalt an Essigsäure alkalimetrisch zu bestimmen, indem ich Kalialaun von bekannter Reinheit als Mittel zur Vergleichung der Resultate wählte. Die Substanz wurde während des Zusatzes von Alkali (Natron) in Wasser bei der Siedehitze erhalten, und die Färbungen

von Lackmuspapier genau verglichen; es schien zuerst, als ob Röthung des Lackmuspapiers eintrete, so lange ein Theil des Salzes unzersetzt geblieben sey. Aber bei öfterer Wiederholung der Versuche fand sich, dafs wenigstens 5 Procent des unlöslichen Salzes noch nicht durch das Alkali zersetzt waren, wenn keine Spur von saurer Reaction mehr wahrzunehmen war, und dafs diese Methode nicht einmal bis auf 3 bis 4 Procent genaue Resultate gab. Doch liefs sich diese Methode im Laufe der vorliegenden Untersuchung mit Nutzen bei der Prüfung von Thonerdelösungen anwenden, für welche genauere Resultate erhalten wurden, als für die unlöslichen Salze.

33,24 Grains der Substanz, welche erst an der Luft, dann gepulvert während 20 Stunden bei 38° C. getrocknet worden war, wurden mit 80 Grains rectificirter Schwefelsäure in einem Platintiegel befeuchtet und wie oben angegeben geglüht. Der Rückstand wog 8,64 Grains; nach dem Behandeln desselben mit Wasser gab die filtrirte Flüssigkeit keine Spur von Schwefelsäure, und der Rückstand war reine Thonerde; dieses Resultat entspricht 25,99 pC. Thonerde. — Bei einem andern Versuch liefsen 32,64 Grains Substanz, welche 4 Stunden lang bei 38° C. getrocknet worden war, 8,4 Grains Thonerde, entsprechend 25,74 pC. Das mittlere Resultat ist 25,86 pC. Thonerde.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 2,985 Grains 5,526 engl. Cubikzoll trockenes Kohlensäuregas, = 2,612 Grains, entsprechend 50,69 pC. Essigsäure. Ein anderer Versuch ergab den Gehalt an Essigsäure = 50,58 pC. Das Mittel ist 50,63 pC.

Unter der Voraussetzung, das Fehlende sey Wasser, entspricht die Zusammensetzung der Formel Al_2O_3, $2\bar{A} + 5HO$.

	berechnet	gefunden
Essigsäure	51,41	50,63
Thonerde	25,91	25,86
Wasser	22,68	23,51
	100,00	100,00.

II. *Unlösliche zweifach-essigsaure Thonerde mit 2 At. Wasser.* — Wird die im Vorhergehenden erwähnte concentrirte Lösung von essigsaurer Thonerde erhitzt, so trübt sie sich rasch unter Ausscheidung eines schweren weifsen Pulvers, welches sich schnell absetzt. Bei 38° C. wird im Lauf einiger Tage eine beträchtliche Menge dieses Pulvers abgeschieden, aber die ganze Menge des aufgelösten Salzes wird bei 71° in 2 bis 3 Stunden, und in viel kürzerer Zeit bei der Siedehitze ausgefällt und in der Flüssigkeit bleibt aufser Essigsäure nur eine Spur von Thonerde, die sich eben noch durch kohlensaures Natron nachweisen läfst.

Der Niederschlag sieht im feuchten Zustand krystallinisch und glänzend aus, und scheint unter dem Mikroscop betrachtet aus kleinen ovalen Partikelchen von gleichförmiger Gröfse zu bestehen. Er zerfällt beim Trocknen zu einem feinen Pulver, und bleibt dann mit Wasser gemischt lange Zeit darin suspendirt. Durch Behandlung mit siedendem Wasser wird er nicht frei von Chlornatrium, von welchem er etwa 0,1 pC. enthält. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung löst man die Substanz in der Wärme in 2 Aequivalenten rectificirter Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt ist. Die Lösung wird mittelst basisch-essigsauren Bleioxyds zersetzt :

$$Al_2O_3, 2\bar{A} + 2\,SO_3 + 2\,PbO, \bar{A} = Al_2O_3, 3\,\bar{A} + 2\,(PbO, SO_3),$$

und das Filtrat wie oben angegeben von Blei und Schwefelsäure befreit. Wird diese Flüssigkeit erhitzt, so erhält man einen Niederschlag, in welchem sich keine Spur von Alkali oder Chlor nachweisen läfst.

Ein Theil der Substanz, die bei Siedehitze niedergeschlagen und während 24 Stunden bei 38° C. getrocknet worden war, gab 29,83 pC. Thonerde; ein anderer Theil gab nach 48stündigem Trocknen 30,54 pC. Thonerde. Die Verbrennung mit Kupferoxyd wiefs bei einem Versuch mit bei 38° getrocknetem Salz 59,87, bei einem andern 58,88, im Mittel 59,37 pC. Essigsäure nach. Die Zusammensetzung entspricht somit der Formel Al_2O_3, $2\bar{A} + 2$ HO :

	berechnet	gefunden
Essigsäure	59,51	59,37
Thonerde	29,99	30,18
Wasser	10,50	10,45
	100,00	100,00.

Zahlreiche Präparate dieses Salzes stellte ich dar durch Fällung von Lösungen von verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des Wassers, und bestimmte die Menge der darin enthaltenen Essigsäure und Thonerde. Diese Präparate enthielten Essigsäure und Thonerde in demselben Verhältnifs, aber verschiedene Mengen Wasser, zwischen 3 und 5 Aeq. Die zwei im Vorhergehenden beschriebenen Salze, deren eines bei 15°, das andere bei Siedehitze ausgeschieden wurde, gaben nahezu constante Resultate.

Wird eine Lösung von dreifach-essigsaurer Thonerde, die schwächer ist als die oben besprochene, z. B. eine, welche nur 3 pC. Thonerde enthält, erhitzt, so bildet sich gleichfalls das unlösliche zweifach-essigsaure Salz, aber in diesem Falle bleibt nicht nur Essigsäure, sondern auch eine erhebliche Menge essigsaure Thonerde in Lösung. Lösungen, welche 2 pC. Thonerde enthalten, werden beim Kochen gefällt, wenn sie schon einige Wochen gestanden haben, aber nicht, wenn sie frisch bereitet sind. Aus diesen Versuchen geht hervor,

dafs die Gegenwart freier Essigsäure auf irgend eine Art die Bildung der unlöslichen zweifach-essigsauren Thonerde in einer Lösung des dreifach-essigsauren Salzes begünstigt. In Uebereinstimmung hiermit wurde gefunden, dafs eine Lösung von dreifach-essigsaurem Salz, welche ½ pC. Thonerde enthielt und durch Kochen nicht gefällt werden konnte, letztere Eigenschaft erhielt, wenn man ihr so viel Essigsäure zusetzte, dafs sie ebensoviel davon wie eine Lösung des dreifach-essigsauren Salzes mit 4 pC. Thonerde enthielt.

In welcher Weise das zweifach-essigsaure Salz abgeschieden worden seyn mag, ist es ungemein unlöslich in kaltem und in heifsem Wasser, und auch in Essigsäure. Wird Ein Theil desselben während 1½ Stunden mit 200 Theilen siedenden Wassers behandelt, so löst es sich auf; und die Lösung enthält lösliche zweifach-essigsaure Thonerde, Essigsäure und das Thonerdehydrat mit 2 At. Wasser, welches weiter unten beschrieben werden wird.

Es löst sich in 2 Aequivalenten Schwefelsäure oder Salzsäure oder Salpetersäure, indem sich zweifach-saure Thonerdesalze bilden und die 2 Aequivalente Essigsäure frei werden. Es löst sich in der Hitze auch in concentrirter Lösung von dreifach-schwefelsaurer Thonerde, wobei sich zweifach-schwefelsaure Thonerde bildet und Essigsäure frei wird:

$$2\,(Al_2O_3,\ 3\ SO_3) + Al_2O_3,\ 2\ \bar{A} = 3\,(Al_2O_3,\ 2\ SO_3) + 2\ \bar{A}.$$

Diese Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser nicht gefällt, wie das zweifach-schwefelsaure Salz für sich, und mufs also nach dem Zusatz von Wasser dreifach-schwefelsaure Thonerde und zweifach-essigsaure Thonerde, $2\,(Al_2O_3,\ 3\ SO)_3 + Al_2O_3,\ 2\ \bar{A}$ enthalten.

Eine Lösung von Kalialaun löste unter denselben Umständen das zweifach-essigsaure Salz, aber als die Erhitzung noch einige Zeit fortgesetzt wurde, entstand wiederum ein Niederschlag, welcher nach einer qualitativen Analyse das

Salz $KO, SO_3 + 3 (Al_2O_3, SO_3)$ zu seyn schien, das sich beim Kochen von Thonerdehydrat mit Alaun bildet. Dieselbe Substanz findet sich natürlich, als Alaunstein, bei la Tolfa, dem Sitz der berühmten Fabrik von römischem Alaun in der Nähe von Civita Vecchia; darin sind nach Collet-Descotils enthalten

$$KO, SO_3 + 3 (Al_2O_3, SO_3) + 9 HO.$$

Lösliche essigsaure Salze der Thonerde.

Lösliche zweifach-essigsaure Thonerde, $Al_2O_3, 2\bar{A} + 4HO$. — Ungeachtet eine concentrirte Lösung der dreifach-essigsauren Thonerde eine grofse Neigung hat, unlösliches Salz abzusetzen, läfst sie sich doch unter gewissen Vorsichtsmafsregeln zu einer in Wasser löslichen trockenen Substanz eindampfen. Zu diesem Ende mufs sie in sehr dünnen Schichten über eine Fläche von Glas oder Porcellan ausgebreitet und einer 38° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt werden; da die Flüssigkeit, wie Wasser auf einer fettigen Oberfläche, stets in Tropfen zusammenläuft, mufs man sie mit einer dünnen Platin- oder Silberklinge anhaltend ausbreiten. Werden diese Vorsichtsmafsregeln vernachlässigt, so erhält man ein Gemenge von unlöslichem und löslichem essigsaurem Salz.

Das lösliche Salz erhält man auf diese Art in Blättchen, welche befeuchtet das Ansehen von Gummi haben und beim Auflösen in Wasser keinen Rückstand lassen.

Behufs der Analyse wurde dieses Salz gepulvert und 24 Stunden lang an der Luft bei 38° getrocknet. Mittelst der zuerst versuchten alkalimetrischen Methode wurden darin 54,8 pC. Essigsäure gefunden; die genauere Bestimmungsweise mittelst Kupferoxyd ergab 55,82 pC. Der Thonerdegehalt wurde = 26,4 pC. bestimmt. Die Zusammensetzung

dieses Salzes scheint im Wesentlichen zu seyn : Al_2O_3, 2 $\bar{A}$ + 4 HO, nach welcher Formel sich auf 26,40 Thonerde berechnen :

	berechnet	gefunden
Essigsäure	52,38	55,82
Thonerde	26,40	26,40
Wasser	18,49	17,78
	97,27	100,00.

Die Lösung, aus welcher dieses Salz erhalten wurde, war ein dreifach-essigsaures Salz und enthielt auf 26,40 Thonerde 78,58 Essigsäure. Bei dem vorsichtigen Eindampfen war somit nahezu ein Dritttheil der Essigsäure aus der Lösung weggegangen. Der Ueberschufs von 3,44 pC. Essigsäure, welchen der Versuch in dem gebildeten zweifach-essigsauren Salze mehr ergab als der Theorie entspricht, erschien mir als von anhängender freier Säure herrührend. Zur Beseitigung dieses Ueberschusses wurde ein Theil des Salzes im Wasserbad erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Es blieb hierbei eine erhebliche Menge unlöslicher Substanz zurück, und die Lösung ergab nach dem Eindampfen zur Trockne bei gelinder Wärme ein lösliches essigsaures Salz, welches 49,55 pC. Essigsäure und 32,47 pC. Thonerde enthielt, somit in der Zusammensetzung einem anderthalbfach-essigsauren Salze entsprach. Doch kann ich diese Zusammensetzung nur als die eines zufällig gebildeten Gemenges betrachten, denn jede Wiederholung dieser Darstellungsmethode gab ein anderes Resultat, und der Gehalt des Products an Säure wechselte, je nachdem die Hitze stärker oder länger eingewirkt hatte.

Die zweifach-essigsaure Thonerde kann man sofort in Lösung darstellen, und da sich diese Verbindung am besten zur Bereitung des trocknen löslichen zweifach-essigsauren Salzes und anderer Verbindungen eignet, will ich die Darstellungsweise der ersteren etwas genauer beschreiben. Man löst 24 Theile gefällter zweifach-essigsaurer Thonerde in

15 Theilen rectificirter Schwefelsäure und 40 Theilen Wasser, verdünnt noch mit 80 Theilen Wasser und setzt zur Ausfällung der Schwefelsäure etwa 44 Theile kohlensaures Bleioxyd zu:

$$Al_2O_3, 2\bar{A} + 2SO_3 + 2(PbO, CO_2)$$
$$= Al_2O_3, 2\bar{A} + 2(PbO, SO_3) + 2CO_2.$$

Man filtrirt die Flüssigkeit, leitet Schwefelwasserstoff durch das Filtrat bis zur vollständigen Ausfällung des Bleis, und setzt dann essigsauren Baryt zu, so lange er noch mit der Schwefelsäure einen Niederschlag giebt, welche in dem gelöst gebliebenen schwefelsauren Bleioxyd enthalten war. Durch halbstündiges Umrühren in einem offenen Gefäfse läfst sich die Flüssigkeit vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreien und nun filtriren, ohne dafs ein späteres Milchigwerden des Filtrats zu befürchten wäre.

So wird eine Lösung von zweifach-essigsaurer Thonerde erhalten, die etwa 5 pC. Thonerde enthält nebst einer Spur Eisen. Die letzten Spuren dieses Metalls, welches sich in allen Lösungen und in den beiden unlöslichen zweifach-essigsauren Salzen fand, wegzuschaffen, zeigte lange Zeit grofse Schwierigkeiten; Spuren desselben fanden sich selbst in dem durch eine zweite Fällung von allen anderen Verunreinigungen befreiten zweifach-essigsauren Salz. Zuletzt beobachtete ich, dafs eine Lösung von zweifach-essigsaurer Thonerde, die etwa 5 pC. der letztern enthält und somit concentrirt genug ist, um nach einiger Zeit eine Kruste des unlöslichen Salzes abzuscheiden, mit den ersten hierbei sich absetzenden Portionen der Kruste den Eisengehalt ausscheidet, so dafs eine von Eisen freie Lösung zurückbleibt. Die dreifach-essigsaure Thonerde scheidet unter denselben Umständen den Gehalt an Eisen nicht aus, und diefs verschiedene Verhalten beruht wohl darauf, dafs das zweifach-essigsaure Eisenoxyd leichter zersetzbar ist als das dreifach-essigsaure.

In dünner Schichte auf einer Glasfläche ausgebreitet, verdampft diese Lösung bei 16 bis 38°, ohne, so wie das dreifach-essigsaure Salz, in grofse Tropfen zusammenzulaufen und ohne eine solche Neigung zu haben in das unlösliche zweifach-essigsaure Salz überzugehen. Die Schuppen, welche sich beim Eintrocknen der Lösung bilden, sind durchsichtig und löslich in Wasser. Die Verbrennung mit Kupferoxyd und die Bestimmung des Thonerdegehalts durch Glühen ergaben in dem trocknen Salz 55,21 pC. Essigsäure und 31,31 Thonerde, aber nach alkalimetrischen Bestimmungen war in der Lösung dieselbe Menge Thonerde mit 59,13 Essigsäure vereinigt gewesen, so dafs mehr als 4 pC. Essigsäure bei dem Abdampfen bei 38° entwichen waren.

Noch einige andere erfolglose Versuche brachten mich zu dem Schlufs, dafs der einzige Weg zur Darstellung des trocknen zweifach-essigsauren Salzes in reinerem, den atomistischen Verhältnissen nahe kommendem Zustand in dem unbefriedigenden Verfahren bestehe, eine Mischung der Lösungen von zweifach-essigsaurem Salz und freier Essigsäure oder dreifach-essigsaurem Salz in solchen Verhältnissen, wie sie die Erfahrung als zweckentsprechend kennen lehrt, an der Luft einzudampfen.

Hinsichtlich der Frage, welche von den löslichen Verbindungen der Essigsäure mit Thonerde als eine in bestimmten Proportionen zu betrachten sey, wurde bereits angegeben, dafs bei hinlänglich raschem Eindampfen einer Lösung von dreifach-essigsaurem Salz, bei einer so niedrigen Temperatur, dafs sich kein unlösliches Salz bildet, ein Rückstand bleibt, dessen Zusammensetzung der des zweifach-essigsauren Salzes nahezu entspricht. Ich will noch hinzufügen, dafs die Lösung des dreifach-essigsauren Salzes schon in der Kälte Essigsäure abgiebt, wie wenn der dritte Theil der Essigsäure darin frei wäre. Bei Anstellung eines Versuches mit zwei Auflösungen

von essigsaurem Bleioxyd, deren eine mittelst Schwefelsäure und die andere (dreimal so concentrirte) mittelst dreifach-schwefelsaurer Thonerde zersetzt wurde, ergab sich, dafs die letztere Flüssigkeit einen beträchtlich stärkeren Geruch nach Essigsäure ausstiefs, als die erstere, in welcher freie Säure bestimmt enthalten war. Es läfst sich defshalb bezweifeln, ob eine der dreifach-schwefelsauren Thonerde correspondirende Verbindung der Essigsäure mit Thonerde besteht. Die Lösung des zweifach-essigsauren Salzes riecht bei gewöhnlicher Temperatur nicht nach Essigsäure.

Lösliches Thonerdehydrat $Al_2O_3 + 2\ HO$.

Hydrat aus dem löslichen zweifach-essigsauren Salze. — Bei andauernder Einwirkung der Hitze auf eine schwache Lösung von zweifach-essigsaurer Thonerde geht eine fortwährende Scheidung der Bestandtheile des Salzes vor sich, obgleich keine Säure entweicht und keine Thonerde ausgefällt wird. Die Eigenschaften der Thonerde werden zu derselben Zeit wesentlich abgeändert.

Eine so weit verdünnte Lösung von zweifach-essigsaurer Thonerde, dafs sie nicht mehr als 1 Theil Thonerde auf 200 Theile Wasser enthielt, wurde in einem verschlossenen Gefäfs bis an den Hals des letztern in siedendes Wasser eingetaucht und darin während zehn Tagen und Nächten ununterbrochen gelassen. Sie hatte nun den adstringirenden Alaungeschmack fast gänzlich verloren und dafür den nach Essigsäure angenommen. Die Flüssigkeit wurde nun in ein weites flaches Gefäfs gebracht, worin sie auf einer gleichmäfsigen Tiefe von einem Viertel Zoll gehalten wurde, und als sie darin so stark erhitzt wurde, dafs sie lebhaft auf der ganzen Oberfläche kochte, entwich die Essigsäure in Zeit von etwa anderthalb Stunden, so dafs die Flüssigkeit nicht länger auf Lackmuspapier reagirte. Bei dieser Operation darf die Flüssigkeit

nicht mehr als 1 Theil Thonerde auf 400 Theile Wasser enthalten, und der bei dem Verdampfen eintretende Verlust an Wasser mufs stetig ersetzt werden.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist fast eben so durchsichtig und klar, wie sie vor dem Austreiben der Säure war. Bei längerem Kochen und namentlich wenn sie concentrirter wird, nimmt sie immer mehr gummiartige Consistenz an, welche Eigenschaft ihr durch Zusatz von Essigsäure wieder theilweise genommen werden kann. Sie ist gänzlich geschmacklos.

Mischt man 1 Grain Schwefelsäure (SO_3) in 1000 Grains Wasser mit 8000 Grains der Lösung, welche 20 Grains Thonerde enthalten, so verwandelt sich das Ganze in eine feste durchsichtige Gallerte. Durch Auspressen in einem Beutel läfst sich der flüssige Theil dieser Gallerte leicht von dem festen trennen, dessen Volum im comprimirten Zustand nur $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{70}$ von dem Volum der Gallerte beträgt. Bei der Untersuchung fand sich, dafs der feste Theil des Coagulums fast alle Schwefelsäure enthielt, durch welche es hervorgebracht worden war, etwa 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 15 Thonerde.

1 Atomgewicht Citronsäure (dreibasische Säure) coagulirt ebenso wirksam wie 3 Atomgewichte Schwefelsäure, und 1 Atomgewicht Weinsäure (zweibasische Säure) ebenso wirksam wie 2 Atomgewichte Schwefelsäure. Zwei Atomgewichte Oxalsäure sind nöthig, um dieselbe Wirkung wie 1 Atomgewicht Schwefelsäure auszurichten. Von Salzsäure und Salpetersäure müssen nicht weniger als 300 Aequivalente angewendet werden, damit die Wirkung der von Einem Aequivalent Schwefelsäure gleich sey.

Von den andern Säuren, welche untersucht wurden, zeigen die Chromsäure, Molybdänsäure, Traubensäure, Korksäure, Salicylsäure, Benzoësäure, Gallussäure, Milchsäure, Zimmtsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Kohlenstickstoffsäure,

Camphersäure, Harnsäure, Meconsäure, Comensäure und Hemipinsäure coagulirende Wirkung, aber die Intensität derselben wurde nicht genauer ermittelt.

Essigsäure, Ameisensäure, Borsäure, arsenige Säure und Cyanursäure wirken, wenigstens wenn nur mäfsig concentrirt, nicht coagulirend ein, und von den Opiumsäuren, welche prüfen zu können Prof. Anderson mich in den Stand setzte, zeigen die Pyromeconsäure und die Opiansäure nicht coagulirende Wirkung.

1 Grain Kali in 1000 Grains Wasser coagulirt 9000 Grains der Lösung, was etwa das Verhältnifs von 1 Aequivalent Kali auf 20 Thonerde giebt. Die Mischung reagirt schwach alkalisch. Natron, Ammoniak und Kalk wirken gleich kräftig. Das durch sie hervorgebrachte Coagulum wird bei Sättigung des Alkalis mit Essigsäure oder Salzsäure theilweise wieder aufgelöst. Die hierbei entstehenden Salze machen die Lösung etwas ölig.

Eine siedende Lösung von Kali oder Natron löst das Coagulum und verwandelt es zugleich in die gewöhnliche Modification der Thonerde, welche bei der Sättigung des Alkalis mit einer Säure als das gewöhnliche Hydrat mit 3 Atomen Wasser ausgeschieden wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst gleichfalls den festen Theil des Coagulums, auch nach dem Trocknen, auf, namentlich beim Erhitzen. Starke Salzsäure bewirkt beim Kochen dasselbe, obgleich schwieriger, und es entstehen hierbei das gewöhnliche schwefelsaure und salzsaure Salz der Thonerde.

Grofse Mengen von essigsauren Salzen können der Thonerdelösung zugesezt werden, bevor Coagulation eintritt *).

*) Bei der Bereitung der zweifach-essigsauren Thonerde, welche zur Darstellung des löslichen Hydrats dienen soll, ist es defshalb besser, einen Ueberschufs von essigsaurem Baryt anzuwenden, als die geringste Spur von Schwefelsäure in der Flüssigkeit zu lassen.

Als der feste Theil des durch eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron hervorgebrachten Coagulums von diesem Salz durch Auspressen befreit worden war, löste er sich in reinem Wasser wieder auf, und die Lösung wurde durch Zusatz einer neuen Menge dieses Salzes wiederum coagulirt. Ein Versuch mit essigsaurem Kalk ergab dasselbe Resultat.

Auch die salpetersauren Salze und die Chlorsalze bringen das Coagulum nur sehr schwierig hervor.

Lösungen der schwefelsauren Salze von Natron, Magnesia und Kalk bringen das Coaguliren ebenso rasch hervor, wie eine Flüssigkeit, welche dieselbe Menge Schwefelsäure im freien Zustande enthält. Bei der Untersuchung eines solchen Gemenges fand sich auch wieder die Schwefelsäure im festen Theile des Coagulums, und die Mischung reagirte neutral.

Ein kleiner Theelöffel von der Flüssigkeit wird in den Mund genommen sogleich fest, durch die Wirkung des Speichels.

Die bei höherer Temperatur digerirte Thonerdelösung, aus welcher die Essigsäure noch nicht durch Kochen ausgetrieben worden, erfordert zum Coaguliren etwa das Doppelte an Schwefelsäure, als die gekochte Lösung.

Eine der characteristischsten Eigenschaften der durch Digeriren veränderten Lösung von essigsaurer Thonerde ist der Umstand, dafs sie nicht mehr als Beizmittel wirken kann. Das gewöhnliche essigsaure Salz bildet bekanntlich mit einem Quercitron-Absud einen gelben undurchsichtigen Niederschlag. Die hinlänglich lange digerirte Lösung des Salzes wird durch einen solchen Absud nur coagulirt, während die Farbe des letzteren nur wenig verändert wird und das Coagulum durchsichtig ist. Dasselbe tritt ein bei Anwendung der Abkochungen von Campecheholz, Brasilienholz u. a.

Ein Theil der Lösung von Thonerdehydrat wurde bei der Siedehitze des Wassers zur Trockne eingedampft. Es

wurde dann gepulvert, nochmals bei derselben Temperatur getrocknet, dann, wie oben angegeben, mit Schwefelsäure befeuchtet und zum Weifsglühen erhitzt. Es verlor 25,67 pC. seines Gewichts.

Hydrat aus dem unlöslichen zweifach-essigsauren Salz. — Es wurde bereits oben erwähnt, dafs das gefällte zweifach-essigsaure Salz bei ein- bis zweistündigem Zusammenbringen mit der 200fachen Menge kochenden Wassers in das lösliche zweifach-essigsaure Salz übergeht. Es mufs während dieser Zeit beständig umgerührt werden. Aus der so hervorgebrachten Lösung läfst sich, wie aus der ursprünglichen, das vorstehend beschriebene eigenthümliche Hydrat mit 2 At. Wasser darstellen. 30- bis 36stündiges Digeriren reicht hin, diese Umwandlung hervorzubringen, denn nach dieser Zeit schmeckt die Flüssigkeit nicht mehr alaunartig, und ihr Vermögen, auf Zusatz von Säuren zu coaguliren, nimmt nicht weiter zu.

6,93 Grains dieses Hydrats, welches in der Hitze von Wasserdampf getrocknet worden war, wurden mit Schwefelsäure befeuchtet, die dann allmälig mittelst einer Spirituslampe ausgetrieben wurde, und der Rückstand hinterliefs nach 40minutigem Weifsglühen 5,20 Grs. Thonerde, wonach das Hydrat 75,03 pC. Thonerde und 24,97 pC. Wasser enthielt. Das Mittel aus diesem und dem im Vorhergehenden angeführten Versuch ergiebt für die Zusammensetzung des Hydrats :

Thonerde	74,68
Wasser	25,32
	100,00.

Die Formel Al_2O_3, 2 HO verlangt :

Thonerde	74,06
Wasser	25,94
	100,00.

Essigsaures Eisenoxyd.

Die Analogie zwischen den Thonerdesalzen und den Eisenoxydsalzen veranlafste mich zu der Untersuchung, ob nicht auch allotropische Modificationen von essigsaurem Eisenoxyd existiren, welche denen der essigsauren Thonerde correspondiren.

Eine mit einem halben Aequivalent Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wurde mit starker Salpetersäure behandelt, und das so erhaltene dreifach-schwefelsaure Eisenoxyd durch Zersetzung mit einfach-essigsaurem Bleioxyd in dreifach-essigsaures Eisenoxyd verwandelt. Auch ein zweifach-essigsaures Salz wurde dargestellt durch Zersetzung mittelst einer Mischung von essigsaurem und kohlensaurem Bleioxyd. Beide so erhaltenen Lösungen besafsen die intensiv rothe Farbe, welche dem essigsauren Eisenoxyd eigenthümlich ist.

Das dreifach-essigsaure Eisenoxyd ist sowohl in concentrirterer als in verdünnterer Lösung der Zersetzung in der Kälte nur wenig unterworfen. Bei dem Kochen scheidet sich Eisenoxydhydrat ab, aber die Zersetzung geht nur theilweise vor sich und das ausgeschiedene Hydrat läfst sich nur schwirig sammeln.

Das zweifach-essigsaure Salz scheidet schon in der Kälte Oxyd aus, und bei der Hitze des siedenden Wassers tritt vollständige Zerlegung ein. Tiefgefärbtes Eisenoxydhydrat scheidet sich reichlich und rasch ab, und alle Essigsäure bleibt in der nun vollkommen farblosen Flüssigkeit. Allotropische Modificationen von essigsaurem Eisenoxyd, die denen der essigsauren Thonerde correspondirend, scheinen somit nicht zu existiren.

Zweifach-basische schwefelsaure Thonerde, $2 Al_2O_3, SO_3 + 10 HO$.

Bekanntlich entsteht bei dem Kochen der dreifach-essigsauren Thonerde mit schwefelsaurem Kali ein gallertartiger Niederschlag, welcher sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Hr. Köchlin-Schouch*) erkannte denselben als basisch-schwefelsaure Thonerde.

Wird Alaun, in seinem sechsfachen Gewicht Wasser gelöst, mit drei Aequivalenten essigsauren Bleioxyds behandelt — mit einer solchen Menge, dafs zwar die dreifach-schwefelsaure Thonerde, aber nicht das schwefelsaure Kali zersetzt wird —, so findet sich eine grofse Menge (74 pC.) des schwefelsauren Kalis zusammen mit dem bei der Zersetzung gebildeten schwefelsauren Bleioxyd niedergeschlagen. Einer so dargestellten Flüssigkeit wurde dieser Verlust an schwefelsaurem Kali durch Zusatz dieses Salzes ersetzt und ein Gemische von KO, SO_3 mit $Al_2O_3, 3 \bar{A}$ dargestellt. Diese Lösung, so weit verdünnt, dafs sie etwa 0,3 pC. Thonerde enthielt, wurde erwärmt. Bei etwa 32° C. begann sich der gallertartige Niederschlag zu bilden, und nach zweistündigem Kochen, wo kaum noch eine Spur von Thonerde in der Lösung war, wurde durch Baumwollenzeug filtrirt, welches bis zu dem Durchlaufen der Flüssigkeit in einem mit Dampf geheizten Raume warm gehalten wurde. Der gesammelte Niederschlag wurde zwischen dicken Schichten von gebleichtem Baumwollenzeug ausgeprefst und so allmälig in den Zustand eines steifen Thons gebracht, dessen Volum nur den 40. Theil des Volums der ursprünglichen Lösung betrug. Er wurde dann in solche Portionen getheilt, welche mit eben so viel Wasser, als in der ursprünglichen Lösung enthalten gewesen

*) Sur le Mordant Rouge etc. Bulletin de la Société Industrielle de Mulhausen I, 299.

war, in Fläschchen geschüttelt und gut vermischt werden konnten; die Mischung wurde wie vorher filtrirt, fast bei Siedehitze, und der Filterrückstand zwischen Baumwollenzeug ausgepreſst; nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens war der Niederschlag von jeder Beimischung einer löslichen Substanz befreit.

Ein Theil desselben gab nach dem Auflösen in Salpetersäure und Filtriren mit salpetersaurem Baryt eine reichliche Fällung. Als der Niederschlag bis zum Weiſsglühen erhitzt und der Rückstand gepulvert und mit Wasser ausgekocht wurde, ergab das Filtrat nicht mehr eine Fällung mit salpetersaurem Baryt, und mit Lackmuspapier keine oder nur eine zweifelhafte Andeutung auf Alkali; zum Beweis, daſs die Schwefelsäure bei dem ersten Versuch mit Thonerde und nicht mit Kali verbunden gewesen war. Auf Zusatz von Schwefelsäure entwickelte die Substanz nicht den Geruch nach Essigsäure, und bei dem Verbrennen derselben mit Kupferoxyd bildete sich nicht mehr Kohlensäure, als auf Rechnung der paar Baumwollenfasern zu schreiben war, die in der Flüssigkeit unterschieden werden konnten. Die Substanz trocknete zu einer harten, weiſslichen, halb-durchsichtigen, leicht pulverisirbaren Masse ein.

Behufs der Analyse wurden 33,93 Grains bei 38° C. getrockneter Substanz in Salzsäure gelöst, und die Lösung wurde bei Siedehitze genau durch 15,25 Grains Chlorbaryum zersetzt *). Hiernach waren darin 5,867 Grains oder 17,29 pC.

---

*) Durch Anwendung erhöhter Temperatur wird die möglichst genaue Auffindung des Punkts der vollständigen Zersetzung wesentlich erleichtert, namentlich da dann das Filter sofort klare Flüssigkeit, um von Zeit zu Zeit zu prüfen, liefert.

Bei der Anwendung von salpetersaurem Baryt zur Zersetzung eines schwefelsauren Salzes wird nach Mitscherlich's Beobachtung ein Theil des salpetersauren Salzes mit dem schwefelsauren

Schwefelsäure enthalten. 19,715 Grains der Substanz wurden nach dem Mischen mit 16 Grains Schwefelsäure in einem Platintiegel erst über der Spirituslampe erhitzt und dann einer Weifsglühhitze ausgesetzt; es blieben 8,51 Grains Rückstand = 43,16 pC. Thonerde. Ein anderer Versuch gab 42,94 pC.; das Mittel ist 43,05. Die Zusammensetzung ist somit :

	Gefunden		Berechnet
Schwefelsäure	17,29	SO_3	17,18
Thonerde	43,05	2 Al_2O_3	44,16
Wasser	39,66	10 HO	38,66
	100,00		100,00.

Wurde die mit Alaun und Bleizucker bereitete Flüssigkeit erhitzt, ehe die Ergänzung des Gehalts an schwefelsaurem Kali statt hatte, so bildete sich ein nur sehr schwacher Niederschlag. Auf Zusatz dieses Salzes trat die Bildung des Niederschlags vollständig ein, aber derselbe war dann durchsichtiger und trocknete zu einer bräunlichen hornartigen Masse ein. Doch ergab er bei der Analyse nahezu dieselbe Zusammensetzung :

Schwefelsäure	17,23
Thonerde	43,51
Wasser	39,26
	100,00.

Wird indefs die Lösung vor dem Zusatz von schwefelsaurem Kali zwei Stunden lang gekocht, so scheint eine

Salze niedergerissen. Diese Fehlerquelle, welche bei Zersetzung in der Kälte den Schwefelsäuregehalt bis zu 5 pC. irrig ausfallen lassen kann, wird gänzlich dadurch umgangen, dafs man die Zersetzung bei der Siedehitze vor sich gehen läfst.

Doch ist auch bei Siedehitze die Zersetzung eines schwefelsauren Salzes durch ein Barytsalz nur dann vollständig, wenn ein beträchtlicher Ueberschufs des letztern vorhanden ist, und ebenso im umgekehrten Fall. Der Punkt, der in dem vorliegenden Fall aufzusuchen war, ist der, bei welchem ein gleich starker Niederschlag auf Zusatz jedes der beiden Salze entsteht.

gewisse Menge Thonerde sich mit dem basisch-schwefelsauren Salze auszuscheiden, denn die Analyse eines solchen Niederschlags ergab :

Schwefelsäure	13,73	pC.
Thonerde	50,71	„

Das äufsere Ansehen dieses Niederschlags war dasselbe wie das des vorhergehenden Products. Im feuchten Zustand löst sich das basisch-schwefelsaure Salz in kalter Essigsäure so gut wie in den Mineralsäuren. Es löst sich in 3 Atomen Schwefelsäure, um 2 Atome des zweifach-schwefelsauren Salzes zu bilden, welches bei Einwirkung von Wasser zu dreifach-schwefelsaurer Thonerde und unlöslicher einfach-schwefelsaurer Thonerde wird.

$$2\,Al_2O_3, SO_3 + 3\,SO_3 = 2\,(Al_2O_3, 2\,SO_3) = Al_2O_3, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3.$$

Dieselbe Mischung von dreifach-essigsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali, welche bei gröfserer Verdünnung in der Hitze basisch-schwefelsaure Thonerde giebt, giebt im concentrirteren Zustand beim Erhitzen einen Niederschlag von zweifach-essigsaurer Thonerde. Doch bleibt der unlöslichen zweifach-essigsauren Thonerde selbst nach längerem Waschen ein Gehalt an schwefelsaurem Kali.

Niederschlag aus essigsaurer Thonerde durch Chlornatrium.

Eine Lösung von dreifach-essigsaurer Thonerde wurde bereitet aus 1 Pfund essigsaurem Bleioxyd in 10 Pfund Wasser und Zersetzung mittelst dreifach-schwefelsaurer Thonerde. Nach der Reinigung der Flüssigkeit wurde Kochsalz zugesetzt, im Verhältnifs von 1 Aequivalent desselben auf 1 Aequivalent dreifach-schwefelsaure Thonerde. Die Flüssigkeit wurde beim Erhitzen im Wasserbade weifs gefärbt, durch die Abscheidung eines so feinen Pulvers, dafs es fast ganz mit der Flüssigkeit durch das Filter ging. Weder

durch Erhitzen noch auf eine andere Art konnte dem abgeholfen werden. Nach mehrwöchentlichem ruhigem Stehen wurde die fast klar gewordene Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag, dessen Volum etwa $\frac{1}{61}$ von dem der Flüssigkeit betrug, wieder mit dem elffachen Volum Wasser gemischt. Im Lauf einiger Wochen hatte sich der Niederschlag wiederum am Boden des Gefäfses ausgeschieden; er wurde wieder mit frischem Wasser gemischt, 4 Wochen später wiederum von der Flüssigkeit getrennt und nun in einer Schale bei 38° C. getrocknet.

Bei der Analyse ergab er folgende Resultate (ich gebe nicht das Detail der Versuche, weil ich keine Formel für diese Substanz aufstellen kann, welche atomistischen Verhältnissen entspräche):

Thonerde	44,66
Essigsäure	21,96
Salzsäure	5,51
Wasser	25,90
	98,03
Chlornatrium	1,97
	100,00.

Salpetersaures Kali bildet bei dem Erhitzen mit essigsaurer Thonerde einen Niederschlag, welcher dem äufseren Ansehen nach dem durch Chlornatrium erzeugten ähnlich ist, aber er wurde nicht genauer untersucht.

Schlufsfolgerungen.

1) Die thonerdehaltige Lösung, welche durch Zersetzung von reiner dreifach-schwefelsaurer Thonerde mittelst einfach-essigsauren Bleioxyds erhalten wird, besteht, wie ich glaube, aus einer Mischung von zweifach-essigsaurer Thonerde und einem Aequivalent freier Essigsäure. Dreifach-essigsaure

Thonerde scheint nicht als wahre chemische Verbindung zu existiren.

2) Trägt man dafür Sorge, dafs diese thonerdehaltige Lösung bei niedriger Temperatur hinreichend rasch eingedampft wird, so erhält man eine trockne Substanz, welche sich leicht und vollständig in Wasser wieder löst. Diese ist zweifach-essigsaure Thonerde (Al_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$ + 4 HO), in welcher die Thonerde noch ihre gewöhnlichen Eigenschaften hat.

3) Wird die ersterwähnte thonerdehaltige Lösung, so concentrirt, dafs sie nicht weniger als 4 bis 5 pC. Thonerde enthält, einige Tage hindurch in der Kälte stehen gelassen, so scheidet sich in Form einer weifsen Kruste ein Salz aus, welches eine allotropische, in Wasser unlösliche Modification der zweifach - essigsauren Thonerde ist. Durch Erwärmung wird diese Umänderung der thonerdehaltigen Lösung rascher bewirkt, und das neue essigsaure Salz schlägt sich dann in Form eines körnigen Pulvers nieder. Bei der Siedehitze verliert die Flüssigkeit auf diese Art in Zeit einer halben Stunde etwa den ganzen Thonerdegehalt, welcher sich mit zwei Dritttheilen der Essigsäure niederschlägt, während Ein Dritttheil der Säure in der Flüssigkeit bleibt.

4) Bei gleicher Behandlung der rothen essigsauren Salze von Eisenoxyd bilden sich keine entsprechenden isomeren zweifach - essigsauren Salze. Bei dem Erhitzen des zweifach-essigsauren Eisenoxyds tritt eine vollständige Trennung der Säure und der Base ein. Auf die Leichtigkeit, mit welcher das zweifach - essigsaure Salz sich selbst in der Kälte zersetzt, liefs sich ein Verfahren begründen, die Lösung der zweifach-essigsauren Thonerde von Spuren von Eisen zu befreien, welche in anderer Weise nicht davon zu trennen waren.

5) Die lösliche zweifach-essigsaure Thonerde wird durch Hitze zersetzt und giebt ein neues merkwürdiges Product.

Wird eine verdünnte Lösung dieses Salzes während mehrerer Tage erhitzt, so scheint der ganze Gehalt an Essigsäure frei zu werden und die Thonerde in eine allotropische Modification überzugehen, in welcher sie, obgleich in Lösung bleibend, doch die Fähigkeit verliert, als Beizmittel zu wirken oder in eine andere bestimmte Verbindung einzugehen. Wird die Essigsäure durch Sieden ausgetrieben, so bleibt die Thonerde, in der abgeänderten Modification, für sich in reinem Wasser gelöst. Doch ist sie in Essigsäure leichter löslich. Die allotropische Modification der Thonerde hält, bei der Siedehitze des Wassers getrocknet, 2 Aeq. Wasser zurück. Ihre Lösung wird mehr oder weniger stark durch die Mineralsäuren und die meisten vegetabilischen Säuren und die Salze derselben coagulirt, ferner durch die Alkalien und durch die Abkochungen von Farbehölzern. Das Coagulum, welches durch die verschiedenen Säuren gebildet wird, wird durch einen Ueberschufs derselben nicht wieder aufgelöst. Doch wird der feste Theil des Coagulums bei länger dauernder Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, namentlich beim Erhitzen, angegriffen, und es bildet sich gewöhnliche schwefelsaure Thonerde. Auch kochende Kalilösung wirkt auf die Länge darauf ein, unter Bildung von gewöhnlichem Thonerdehydrat. Das Coagulum, welches die allotropische Modification der Thonerde mit den Abkochungen von Farbehölzern giebt, hat die Farbe der letztern, aber es ist durchscheinend und gänzlich verschieden von den dichten undurchsichtigen Lackfarben, welche gewöhnliche Thonerde mit denselben Farbestoffen bildet.

6) Die unlösliche zweifach-essigsaure Thonerde wird bei dem Digeriren mit einer grofsen Menge Wasser allmälig zu dem löslichen zweifach-essigsauren Salz, welches indefs zugleich theilweise zu freier Essigsäure und der allotropischen Modification von Thonerdehydrat zerlegt wird.

7) Der Niederschlag, welcher durch Erhitzen einer gemischten Lösung von essigsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali entsteht und in kalter Essigsäure löslich ist, ist zweifach-basische schwefelsaure Thonerde.

Chemische Untersuchung der Braunkohlen des Westerwaldes;

von Dr. *W. Casselmann.*

(Schlufs der S. 57 abgebrochenen Abhandlung.)

Bestimmung der entfernteren Bestandtheile der Braunkohlen.

Um über die Zusammensetzung der verschiedenen Sorten der Braunkohlen in ihrer ganzen geognostischen Verbreitung einen Aufschlufs zu bekommen, welcher eine sichere Vergleichung zuläfst, hielt ich die Untersuchung einer möglichst grofsen Anzahl aus den verschiedensten Gruben für erforderlich.

Die Elementaranalyse wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt und zur Verbrennung der scharf getrockneten Kohlen entweder chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd mit Sauerstoff gegen das Ende der Verbrennung, unter Vorlegung von Kupferdrehspähnen angewandt. Die besondere Bestimmung der höchst unbedeutenden Menge Stickstoff hielt ich zur Erlangung eines Resultates von theoretischer oder technischer Wichtigkeit nicht für erforderlich. Ebensowenig wurden Schwefelbestimmungen gemacht. Dieses Element ist sicher nur in höchst unbedeutender Menge Bestandtheil der eigentlichen vegetabilischen Ueberreste, und der bei der Elementaranalyse

gefundene Schwefel rührt fast vollständig von den schwierig auszuziehenden schwefelsauren Salzen und Schwefelmetallen her, welche letztere mitunter auf eine höchst ungleichmäfsige Weise durch die Masse einzelner Handstücke verbreitet sind.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurden zwischen 0,2 und 0,4 Grm. wechselnde Quantitäten der Kohlen angewandt. Zur Sicherung gegen einen Ueberschufs von Wasserstoff wurde die Beschickung des Verbrennungsrohres, — welche nach der von Bunsen angegebenen Methode im Rohre selbst mit einem korkzieherartig gewundenen Eisendrahte gemischt worden war — mit 100° warmem Sande umgeben, mehreremale luftleer gepumpt. Hierin und in der inneren Uebereinstimmung, welche die Analysen unter sich zeigen, liegt mir die Bürgschaft, dafs Beobachtungsfehler nicht untergelaufen sind.

Zur Ausmittelung der Koks und der Asche wurden die vollkommen getrockneten Kohlen im pulverisirten Zustande in einem bedeckten Platintiegel durch die so weit gemäfsigte Flamme einer Spirituslampe erhitzt, dafs keine sichtbare Dämpfe beobachtet und die Zersetzung der Kohlen nur an dem dabei verbreiteten characteristischen Geruche wahrgenommen werden konnte. Nachdem letzterer sich zu zeigen aufgehört hatte, erhitzte man allmälig stärker, zuletzt bis zur schwachen Rothgluth, wog die erkalteten Koks und verbrannte sie hierauf vollständig in dem offenen Tiegel. Letzteres geschah bei blofsem Luftzutritt stets so vollständig, dafs die beim Auflösen der Asche in Salzsäure zurückbleibende Kieselerde stets rein weifs erschien und niemals die geringste Menge unverbrannter Kohle zeigte.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Bezeichnung der Grube.	Die Braunkohle lieferte Procente					Summe von Kohlenst. und Asche	Quotient aus Kohlenstoff und Wasserstoff	Die organische Substanz nach Abzug der Asche enthält in 100 Theilen :		
	Koks	Asche	C	H	N und O			C	H	N und O
I. Helle Lignite.										
1. Alexandria, oberes L.	49,35	1,87	70,25	6,46	21,42	72,12	10,8	71,58	6,58	21,84
2. Mariane	39,82	1,21	70,20	6,37	22,22	71,41	11,0	71,06	6,44	22,50
3. Oranien, unteres L.	53,99	1,93	69,87	5,89	22,31	71,80	11,8	71,34	6,00	22,71
4. Seegen Gottes, u.L.	40,72	1,36	68,69	5,95						
	40,89	1,45	68,61	6,01						
Mittel	40,805	1,40	68,65	5,98	23,97	70,05	11,4	69,62	6,06	24,32
5. Hermannszeche (sehr harzreich)	46,64	1,39	67,56	6,58	24,47	68,95	10,2	68,51	6,67	24,82
6. Christiane	49,81	2,22	66,85	5,60	25,33	69,07	11,9	68,36	5,72	25,92
7. Desgl., andres Stück	52,02	1,67	66,84	5,55	25,94	68,51	12,0	67,97	5,64	26,39
8. Neue Hoffnung, u. L.	48,62	1,00	66,77	5,59	26,64	67,77	11,9	67,44	5,64	26,92
9. Nassau, ober. Lager	52,03	3,68	66,46	6,03	23,83	70,14	11,0	69,00	6,26	24,74
10. Victoria, ober. Lager	52,64	1,54	65,75	5,41	27,30	67,29	12,1	66,77	5,49	27,74
11. Gute Hoffnung, oberes Lager	47,35	1,95	65,04	5,95						
	45,24	1,88	65,57	5,95						
Mittel	46,29	1,92	65,30	5,95	26,73	67,22	10,9	66,57	6,06	27,37
12. Seegen Gottes, u. L. (and. Stück als Nr. 4)	48,85	2,60	64,76	5,59	27,05	67,36	11,6	66,48	5,74	27,74
13. Nassau, ober. Lag. (and. Stück als Nr. 9)	51,01	5,82	62,12	5,26						
	50,20	5,84	63,00	5,27						
Mittel	50,60	5,83	62,56	5,26	26,35	68,39	11,8	66,43	5,59	27,98
II. Dunkler Lignit.										
14. Adolph	37,35	1,73	58,24	5,88	35,14	59,98	9,9	59,27	5,98	34,75
	38,24	1,75								
Mittel	37,79	1,74								
III. Pseudolignite.										
15. Trieschberg, ob. L.	52,55	2,37	66,70	5,59	25,34	69,07	11,9	68,31	5,72	25,97
16. Neue Hoffnung	50,81	1,38	66,54	5,66	26,42	67,92	11,7	67,47	5,74	26,80
17. Wilhelmsfund	48,62	3,13	65,45	5,90	25,52	68,58	11,1	67,56	6,09	26,35
18. Ludwig's Zuversicht	54,90	5,32	64,85	5,41	24,42	70,17	11,9	68,49	5,71	25,80
19. Kohlenseegen, ob. L.	51,02	2,80	64,66	5,70	26,84	67,46	11,3	66,52	5,86	27,62
20. Christiane [7*)]	47,39	5,26	64,45	4,67	25,62	69,71	13,8	68,02	4,92	28,06
21. Kohlenseegen, u. L.	51,33	4,07	64,27	5,55	26,11	68,34	11,6	67,00	5,78	27,22
22. Oranien, u. L. (3)	47,84	7,48	62,43	4,64	25,45	69,91	13,4	67,47	5,01	27,52
23. Adolph	51,25	6,86	61,64	4,62	26,88	68,50	13,3	66,18	4,96	28,86
24. Oranien, unt. Lager (and. Stück als Nr.22)	49,77	8,41	60,48	4,51	26,60	68,89	13,4	66,03	4,92	29,05
25. Nassau, ob. L. (9)	53,81	10,94	60,43	4,89	23,74	71,37	12,3	67,85	5,49	26,66
26. Ludwig's Zuversicht, unteres Lager	56,01	7,73	60,24	5,14	26,89	67,97	11,7	65,28	5,57	29,15
27. Seegen Gottes, unt. Lager (12)	52,06	9,47	59,97	4,70	25,86	69,44	12,7	66,24	5,19	28,57
28. Ludwig Haas	53,73	10,12	59,82	4,30	25,76	69,94	13,9	66,55	4,78	28,67
29. Nassau, unt. Lager	65,92	9,61	59,59	4,60	26,20	69,20	12,9	65,92	5,08	29,00
30. Hermannszeche	52,40	8,79	59,11	4,94	27,16	67,90	11,9	64,80	5,41	29,79
31. Victoria, ob. L. (10)	54,66	10,00	58,79	4,50	26,71	68,79	13,0	65,32	5,00	29,68
32. Trieschberg, unt. L.	55,06	10,76	58,77	4,65	25,82	69,53	12,6	65,85	5,21	28,94
33. Hermannszeche	53,88	9,07	58,55	4,68	27,70	67,62	12,5	64,39	5,14	30,47
34. Alexandria, unt. L.	54,65	8,88	58,38	4,34	28,40	67,26	13,4	64,06	4,76	31,18
35. Wilhelmszeche, oberes Lager	56,83	11,63	57,42	4,37						
	53,64	11,36	56,68	4,54						
Mittel	55,23	11,50	57,05	4,45	27,00	68,56	12,8	64,46	5,02	30,52
36. Mariane (2)	55,06	12,68	56,73	4,13	26,46	69,42	13,7	64,96	4,72	30,32
37. Victoria, unt. Lag.	55,34	13,59	56,62	4,24	25,55	70,21	13,3	65,52	4,90	29,58
38. Seegen Gottes, oberes Lager	60,02	16,89	54,60	4,13	24,38	71,49	13,2	65,69	4,96	29,35

Bezeichnung der Grube.	Die Braunkohle lieferte Procente					Summe von Kohlenst. und Asche	Quotient aus Kohlenstoff und Wasserstoff	Die organische Substanz nach Abzug der Asche enthält in 100 Theilen :		
	Koks	Asche	C	H	N und O			C	H	N und O
IV. Conglomerate.										
a) Reine Conglomerate aus Ligniten und Pseudoligniten.										
39. Gute Hoffnung,	48,98	3,03	61,86	5,21						
oberes Lager (11)	50,35	3,24	61,70	5,14						
Mittel	49,66	3,14	61,78	5,17	29,91	64,92	11,9	63,78	5,33	30,89
40. Christiane (6)	56,06	14,14	56,34	4,13	25,39	70,48	13,6	65,61	4,81	29,58
41. Seegen Gottes, unteres Lager (4)	55,91	12,77	56,09	4,00	27,14	68,86	14,0	64,30	4,58	31,12
42. Nassau, ob. L. (13)	57,95	14,02	55,21	4,17	26,60	69,23	13,2	64,21	4,85	30,94
b) Erdige Conglomerate.										
43. Wilhelmszeche	55,76	15,51								
	55,08	15,06								
Mittel	55,41	15,29	60,65	4,20	19,86	75,94	14,4	71,59	4,95	23,46
44. Alexandria, oberes Lager (1)	50,30	14,76	58,18	5,00	22,06	72,94	11,6	68,25	5,86	25,89
45. Oranien, oberes Lager			55,81	4,29						
			55,82	4,40						
Mittel	52,69	14,02	55,82	4,34	25,82	69,84	12,9	64,92	5,06	30,02
46. Eduard	56,88	19,94	50,24	3,96						
	55,34	19,81	50,20	3,93						
Mittel	56,11	19,88	50,22	3,94	25,96	70,10	12,7	62,68	4,91	32,41
47. Victoria	74,16	44,34	34,29	3,19						
	72,72	44,35	33,55	2,92						
Mittel	73,44	44,35	33,92	3,05	18,68	78,28	11,1	60,95	5,49	33,56
48. Eduard			41,63	3,32						
	59,43	30,70	41,85	2,92						
			41,74	3,12	24,44	72,44	13,3	60,23	4,50	35,27
49. Alexandria (ganz v. Basalt umschlossen)	65,01	45,58	32,33	2,90	19,19	77,91	11,5	59,40	5,32	35,28
V. Blätterkohle.										
50. Wilhelmsfund		10,88								
		11,15								
		11,01	62,80	6,76	19,43	73,81	9,2	70,57	7,60	21,83
VI. Verkohltes Holz.										
51. Alexandria (49)	72,21	22,17	57,27	3,28	17,28	79,44	17,4	73,51	4,21	22,28

Es ist zu der Tabelle zu bemerken, dafs von mehreren Handstücken, welche Lignite und Pseudolignite oder Conglomerate in gröfseren Parthieen enthielten, beide analysirt wurden, wobei man stets unmittelbar aneinander liegende Theile beider Sorten auswählte, vorausgesetzt, dafs eine scharfe Absonderung statt fand und keine heterogene Schicht

dazwischen lag. Die hinter mehreren Pseudolignit- und Conglomeratspecies stehenden eingeklammerten Zahlen geben die Nummer des in dieser Weise dazugehörigen Stückes an. Unterschiede in der Zusammensetzung der Kohlen, welche von den Lagerungsverhältnissen der geographischen Vertheilung abhängig wären, zeigen sich hiernach nicht.

Beim Ueberblick der Zahlen der Tabelle fällt jedoch zunächst die grofse Regelmäfsigkeit sowohl in der Summe von Kohlenstoff und Asche, als auch in dem Quotienten aus Kohlenstoff und Wasserstoff auf, welche bei allen Ligniten und Pseudoligniten und bei denjenigen Conglomeraten stattfindet, deren Asche nicht einen sehr bedeutenden Betrag (über 15 pC.) erreicht.

Diese Regelmäfsigkeit ist grofs genug, um bei zukünftigen Analysen von Westerwälder Braunkohlen, welche für practische Zwecke bestimmt sind, aus dem Aschengehalte der Kohle ihre Zusammensetzung im Uebrigen schliefsen zu können. — Nimmt man bei den sämmtlichen Kohlensorten, welche äufserlich keine erdige Beimengungen erkennen lassen, und weder zu den sehr selten vorkommenden dunkeln Ligniten (s. o.), noch zu den Blätterkohlen gehören [also aus den ersten 42 Analysen, unter Ausschlufs von Nr. 14 und 39*), dagegen unter Zuziehung von Nr. 46 und 48 **)], das Mittel der Summe von Kohlenstoff und Asche, so erhält man 69,25 pC.; die gröfsten Abweichungen von demselben betragen :

---

*) Es scheint diese Asche sehr kalkreich zu seyn und leichter Kohlensäure zu verlieren, als die andern, denn sie reagirte beim Uebergiefsen mit Wasser sehr stark alkalisch und zeigte mit Salzsäure kein Aufbrausen mehr, was bei der von Nr. 11 von demselben Handstück sehr stark stattfand.

**) Weil diese beiden Kohlensorten äufserlich wie reine Pseudolignite erscheinen, nur mit sehr zurücktretender Holzstructur, so dafs ich sie nur in Folge des Ergebnisses der Analysen unter die Conglomerate gesetzt habe.

+ 2,16 bei Nr. 2; — 2,03 bei Nr. 11; + 2,24 bei Nr. 38; + 2,55 bei Nr. 3; — 1,99 bei Nr. 34; + 3,19 bei Nr. 48, bei den übrigen 36 Analysen ist die Abweichung geringer als 2 pC.

Das Mittel der Quotienten aus Kohlenstoff und Wasserstoff bei denjenigen (20) jener Analysen, bei welchen der Aschengehalt geringer ist, als 6 pC., beträgt 11,5, bei den übrigen 22 reinen Varietäten 13 pC.; im ersten Falle findet die gröfste Abweichung bei Nr. 5 und 20 statt, wo sie — 1,3 und + 1,3 beträgt; im zweiten bei Nr. 26, wo sie — 1,3 ist; im ersten Falle ist sie bei den übrigen Analysen stets geringer als 0,7; im zweiten erreicht sie 1 pC. noch dreimal, bei Nr. 28, Nr. 30 und Nr. 41, bei den übrigen Analysen bleibt sie unter 0,7 pC.

Wenn hiernach von einer Braunkohle, welche äufserlich keine erdige Beimengungen erkennen läfst, eine Aschenbestimmung ausgeführt und die Aschenprocente von 69,25 abgezogen werden, so giebt der Unterschied die Kohlenstoffprocente bis ungefähr auf 2 pC. genau; dividirt man letztere, ist die Asche geringer als 5 pC. durch 11,5, ist sie bedeutender durch 13, so ergiebt sich der Wasserstoffgehalt bis auf ungefähr 0,7 genau, Resultate, welche für alle Fälle, wo es in der Praxis von Interesse ist, die Zusammensetzung einer Braunkohlensorte zu kennen, hinlänglich genau erscheinen. Es möchte dieser Umstand namentlich bei der Auswahl der Braunkohlen zum Puddeln, so wie zur Darstellung von Leuchtgas Berücksichtigung verdienen, weil die Anwendbarkeit in beiden Fällen in gewissem Grade durch den Wasserstoffgehalt der Braunkohlen bedingt wird, wie sich denn auch bei den bereits ausgeführten Puddelversuchen entschieden herausgestellt hat, dafs die Lignite in weit höherem Grade geeignet dazu sind, als die Pseudolignite („die schwarzen Kohlen“). Eine genaue Aschenbestimmung von Braunkohlen zu machen ist

selbst für Practiker, welche in analytischen Arbeiten wenig Uebung besitzen, eine sehr leichte, rasch zu erledigende Aufgabe.

Dieser Umstand deutet darauf hin, dafs die Vermoderung des Holzes, durch welches die Braunkohle entstand, bei allen jenen Sorten unter denselben Bedingungen vor sich ging, sowie dafs ein bestimmter Zusammenhang zwischen diesem Processe und der Bildung der anorganischen Substanz, welche die Asche ausmacht, statt hatte. Letzterer Zusammenhang wird um so wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, dafs die durch die Analyse ausgemittelten Aschenmengen wegen des Gehaltes an kohlensaurer Kalkerde, die beim Glühen theilweise zersetzt wurde, sowie an Eisenoxyd, welches seinen Sauerstoff theilweise ebenfalls erst beim Einäschern aufgenommen hat, annähernde Darstellungen des anorganischen Theils der Kohlen liefern. Eine tiefere Einsicht in denselben wird erst nach Ausführung genauer Analysen der Aschen möglich seyn, und ich mufs mir daher noch vorbehalten, erst später, nach Vollendung der Aschenanalysen, darüber zu referiren.

Folgende Betrachtungen dagegen drängen sich sogleich auf.

Nach den Analysen von Schödler und Petersen weichen die verschiedenen Holzarten in der Zusammensetzung ihres organischen Theils nur wenig von einander ab; ihr Mittel beträgt :

49,47 C
6,34 H
44,19 O,

und das Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ist 7,8; nach Bestimmungen von Karsten erhält man bei langsamer Verkokung von den verschiedenen Hölzern im lufttrockenen Zustande sehr nahe übereinstimmende, im Mittel

25 pC. betragende Koksmengen, welche, den Wassergehalt des lufttrockenen Holzes zu 20 pC. gesetzt, für absolut trockenes Holz ungefähr 32 pC. betragen würden *). Vergleicht man hiermit die vorstehenden Analysen des dunkeln Lignits (Nr. 14) aus der Grube Adolph und die der hellen Lignite (Nr. 1 bis 13), so stellt sich ersterer gegen letztere als in der Vermoderung um ein gut Theil zurückgeblieben dar. Die gröfsere Annäherung der Zusammensetzung des organischen Theils des ersteren an die des Holzes, die sich in dem Quotienten aus Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie im Sauerstoffgehalt, hauptsächlich aber in der geringeren Quantität der Koks, welche bei langsamer Verkokung zurückbleiben, ausspricht, ist dafür entscheidender Beweis.

Ueber das Verhältnifs, in welchem die Pseudolignite zu den Ligniten stehen, haben mir zwei Handstücke — das eine aus der Grube *Mariane* (Nr. 2 und 36), das andere aus der Grube *Christiane* (7 und 20), besonders Aufschlufs gegeben. Beide waren Stücke von vollkommen wohlerhaltenen Stämmen; das erste zeigte den Querschnitt des Baumes elliptisch zusammengeprefst mit vollkommenen Jahresringen. Ein von dem Uebrigen sehr scharf abgegrenzter Theil dieser Masse, der vom Rande nach der Mitte hin verlief und von den Jahresringen so durchzogen wurde, dafs er sich als ein integrirender Theil des Stammes darstellte, nahm beim Trocknen unter Auswitterung starker Beschläge von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd vollkommen die äufsere Beschaffenheit der Pseudolignite an, während die übrige Masse, in welcher sich keine Beschläge einstellten, das Aeufsere heller Lignite unverändert beibehielt. Aus den Analysen des lignitischen und des pseudolignitischen Theils dieser Massen ergiebt sich, dafs letzterer

*) Knapp, chem. Technologie I, S. 8, 11 und 29.

einerseits eine bedeutend gröfsere Menge anorganischer Substanz und andererseits in seiner organischen Substanz einen weit geringeren Theil von Kohlenstoff und Wasserstoff besitzt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs beide Theile denselben Bedingungen der Vermoderung ausgesetzt waren, wefswegen es weiter gewifs ist, dafs der mehr mineralische Habitus des pseudolignitischen — ausgesprochen durch gröfsere Härte und Sprödigkeit und eines muscheligen, glänzenden Bruches — lediglich Folge von einfiltrirten unorganischen Substanzen ist. Auch die Asche beider Theile zeigt grofse Verschiedenheit. Die des pseudolignitischen ist gelbbraun, enthält viel Gyps und löst sich in Salzsäure unter Abscheidung von Kieselerde und starkem Aufbrausen leicht auf; die wässerige Lösung der Asche reagirt alkalisch, braust mit Säuren nicht auf und wird durch Kohlensäure getrübt; der unlösliche Rückstand braust dagegen mit Salzsäure stark auf. Die geringe Asche des lignitischen Theils ist rein weifs, reagirt beim Uebergiefsen mit Wasser nicht alkalisch, braust mit Säuren nicht auf und löst sich in Wasser unter Hinterlassung eines schwach gelblichen Rückstandes zum grofsen Theil auf. Hieraus scheint mir aufs Entschiedenste hervorzugehen, dafs auch die mineralischen Stoffe die Ursache der Verminderung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in dem pseudolignitischen gegen den lignitischen Theil waren. An die Stelle des vermodernden Baumstammes, welche jetzt als Pseudolignit erscheint, filtrirte eine Lösung reich an Gyps und kohlensaurem Eisenoxydul ein, während die andern davon geschützt blieben; ein Theil des Gypses wurde durch Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem Holze reducirt, das gebildete Schwefelcalcium setzte sich mit dem kohlensauren Eisenoxydul zu kohlensaurer Kalkerde und Schwefeleisen um, welche beide letzteren, neben dem übrigen Gyps, noch heute Bestandtheile der Kohle sind, wenn nicht das Schwefeleisen seitdem

wieder einer Verwitterung unterlag. Es ist dieser Vorgang derselbe, wie er bereits früher von Bunsen *) bezüglich der Braunkohlen des Habichtswaldes geschildert worden. Schwefelkrystalle jedoch, welche auf dem Habichtswalde öfter gefunden werden und durch Einwirkung der Luft auf Schwefelwasserstoff entstehen, der aus den Schwefelmetallen herrührt, sind auf dem Westerwalde nur als grofse Seltenheiten bekannt.

Das Stück aus der Grube *Christiane* (Anal. Nr. 7) zeigte ganz ähnliche Verhältnisse; nur trat der pseudolignitische Character des einen Theils (Anal. Nr. 20), welcher sich ebenfalls als ein integrirender Theil des Stammes darstellte, nicht so scharf hervor, wie bei dem Stück aus der Grube Mariane; die Farbe wurde auffallend und scharf abgegrenzt dunkler, aber nicht vollkommen schwarzbraun, und Härte, Sprödigkeit, Glanz und muscheliger Bruch erreichten ebenfalls nicht den Grad, welchem Verhältnifs die geringere Differenz im Aschengehalte vollkommen entspricht, wie denn auch in der organischen Substanz nur der bei allen Vewesungsprocessen leichter oxydirbare Wasserstoff vermindert erscheint.

In den übrigen Fällen, wo pseudolignitische Massen zugleich mit benachbarten hellen Ligniten von denselben Handstücken analysirt wurden, liefs sich nicht erkennen, ob beide in ähnlicher Weise, wie in den eben besprochenen Fällen, Abtheilungen eines und desselben Stammes waren, oder ob sie verschiedenen, aber benachbarten Stämmen angehörten, welche durch starken Druck zu einer Masse vereinigt wurden. Selbst aber, wenn das letztere Verhältnifs stattfand, so hindert das keinesweges, diese wie alle andern analysirten Pseudolignite in derselben Weise aus hellen Ligniten entstanden anzusehen, weil hinsichtlich der Auswitterungen, des Aschen-

---

*) Bronn, Handbuch einer Geschichte der Natur II, S. 376.

gehaltes und der Zusammensetzung des organischen Theils der Kohlen dieselben Unterschiede stattfinden, welche zu grofs sind, als dafs sie im Vergleich mit den Abweichungen, welche unsere heutigen Holzarten in ihrer Zusammensetzung zeigen, als in der Natur verschiedener Stämme begründet angesehen werden könnten. Im Allgemeinen zeigt sich auch in dem Verhalten der Aschen gegen Reagentien die oben besprochene Verschiedenheit beider Sorten, jedoch kommen auch Fälle vor, dafs helle Lignite kohlensaure Kalkerde in ihrer Asche enthalten, und Pseudolignite frei davon sind; die Farbe der Asche der Pseudolignite weicht dagegen constant, wenigstens durch einen starken gelben oder rothen Anstrich von dem reinen Weifs der Lignitasche ab. Ich bin jedoch weit entfernt, anzunehmen, dafs in die hellen Lignite keinerlei Infiltrationen stattgefunden hätten, was schon der gänzliche Mangel an kohlensauren Alkalien in ihrer Asche beweist, weil man daraus schliefsen mufs, dafs die anorganischen Bestandtheile des früheren Holzes — wenn man die Hypothese der vollkommenen Identität des vorweltlichen Holzes mit unserem heutigen annehmen will — durch Wasser gröfstentheils entfernt worden sind. Da nun der Aschengehalt der Lignite im Allgemeinen mit dem unserer lebenden Hölzer übereinstimmt, so mufs nothwendigerweise ein Ersatz durch Infiltration stattgefunden haben. Nur ist die Infiltration nicht so bedeutend gewesen, wie bei den meisten Pseudoligniten, diesen, um mich des Ausdrucks zu bedienen, mineralisirten Braunkohlen, und Entführung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Reduction von schwefelsauren Salzen kann bei ihnen gar nicht stattgefunden haben. Mitunter kommt es auch vor, dafs die Rinde eines Lignitstammes aus Pseudolignit besteht; auch sind mir schon Lignite vorgekommen, in denen einzelne Ringe in Pseudolignit verwandelt worden waren.

Dafs Uebergänge zwischen den äufsersten Verschiedenheiten der besprochenen Arten stattfinden, ist sehr natürlich und aus der Vergleichung der obigen Darlegungen über die Analysen 2 und 36 einerseits und 7 und 20 andererseits an und für sich klar. In der That zeigen frisch aus der Grube geförderte Pseudolignite in einzelnen Fällen kaum eine Verschiedenheit von Ligniten, und erst beim Trocknen tritt der Unterschied scharf und bestimmt hervor; so zeigte sich z. B. der pseudolignitische Character der unter Nr. 16 und 17 analysirten Kohlen beim Trocknen viel langsamer, als bei den übrigen *), und bei Nr. 13 deutet ein schwacher Schimmer auf den Querbruchflächen bereits den Uebergang zu den Pseudoligniten an. Ob auf die Zusammensetzung einzelner Pseudolignite (Nr. 15, 18, 20 und 21) vielleicht ein in ihnen enthaltenes Harz von besonderer Beschaffenheit Einflufs übt, mufs ich vorläufig unentschieden lassen.

Die *erdigen Conglomerate* Nr. 44, 45, 47 und 49 liefsen auf den ersten Blick isolirt abgelagerte mineralische Massen erkennen. Nr. 44 ist eine reine pseudolignitische Masse, durch welche sich in dendritischen Formen eine Ablagernng von Gyps hindurchzog, so dafs vermuthet werden kann, es sey letzterer das Residuum von vollkommen verwesten Pflanzentheilen.

---

*) Ich bin bisweilen selbst bei Sachkundigen der Meinung begegnet, dafs das Glänzendwerden der Pseudolignite beim Liegen an der Luft auf einer Art „Verharzung“ beruhe, ein Irrthum, der sich leicht aus den Thatsachen widerlegt, dafs diese Veränderung bei künstlicher Trocknung rasch, bei freiwilliger langsam eintritt, und dafs die Kohlen, wenn sie ihr Wasser verloren haben, nicht an Gewicht zunehmen, oder wenn dieses in sehr geringem Grade der Fall ist, dafs die Gewichtszunahme dem Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre parallel geht, und bei trockenem Wetter wieder verloren wird, also in hygroscopischem Wasser besteht, welches bei trockner Atmosphäre wieder vollständig entweicht. Der Glanz ist vielmehr den Pseudoligniten eigenthümlich, er tritt nur an der frisch geförderten Kohle wegen des Wassergehaltes nicht hervor.

Eins der Interessantesten ist das Conglomerat aus der Grube *Alexandria*, ganz von Basalt umschlossen (Nr. 49 und 51), auf welches wir weiter unten zurückzukommen Gelegenheit haben werden; dasselbe stellt einen in Form und Farbe vollkommen wohlerhaltenen hellen Lignit vor, der reichlich mit Gypskrystallen (auch Alaun) imprägnirt und überzogen ist, Auswitterungen von Eisenverbindungen und Anflüge von Retinit enthält, und an einzelnen Stellen in verkohltes Holz übergeht, so dafs er wie angebrannt aussieht. Zur Analyse wurden möglichst gypsfreie Parthieen ausgewählt. Die Asche ist dunkelrothbraun und — die einzige aller analysirten Kohlen — wird von Salzsäure nicht vollkommen aufgeschlossen. Das *verkohlte Holz* an diesem Stamme zeigt durch die im Verhältnifs zur Asche sehr grofse Kokemenge, durch das grofse Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff einer- und zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff andererseits eben so deutlich, wie in seinem Aeufseren, die Einwirkung der Hitze, welche verbrennliche Producte in grofsem Mafsstabe entführte. Die beiden Conglomerate Nr. 43 und Nr. 48 erscheinen äufserlich als reine Pséudolignite mit sehr zurücktretender Holzstructur; wegen des bedeutenden Aschengehaltes und weil an dem aus der Grube *Wilhelmszeche* sehr bedeutende Auswitterungen von Eisenverbindungen, und an dem aus der Grube *Eduard* eine scharf abgesonderte Thonschicht wahrgenommen wurde, habe ich ihnen jedoch ihre Stelle als erdige Conglomerate angewiesen. Die Kohlen aus letzterer Grube zeichnen sich überhaupt durch verhältnifsmäfsig geringe Holzstructur aus und scheinen sämmtlich aschenreich zu seyn; Herrn Dr. Sandberger verdanke ich seit einigen Tagen ein Stück dorther, welches einen Theil eines Holzstammes darstellt, dessen äufserliche Jahresringe reiner Pseudolignit sind, während die inneren so stark mit kohlensaurem Eisenoxydul und kohlensaurer Kalkerde imprägnirt sind, dafs die

Kohlenmasse kaum mehr zu erkennen ist und nur nach Behandlung mit Salzsäure hervortritt; zwischen beiden Abtheilungen findet ein ganz allmäliger Uebergang statt.

Die *Blätterkohle* (Nr. 50) weicht in ihrer Zusammensetzung vielfach von den übrigen Kohlen ab; erdige Einmengungen enthielten die von mir analysirten Stücke nicht; ob der verhältnifsmäfsig hohe Aschengehalt aus Infiltrationen herrührt, oder durch die Natur der Gewächse bedingt wurde, läfst sich nicht entscheiden, da nach Staffel's Untersuchungen *) bei manchen Bäumen im Herbste die Blätter mehr Asche als das Holz enthalten, während im Frühjahr ein umgekehrtes Verhältnifs herrscht; in welcher Weise endlich die Zusammensetzung des organischen Theils verändert worden sey, läfst sich bei dem Mangel an Elementaranalysen von Blättern lebender Bäume ebenfalls nicht entscheiden.

Es bleibt mir nur noch übrig, Einiges über das Verhältnifs zwischen den Braunkohlen und den Basalten des Westerwaldes zu bemerken.

Es giebt vielleicht wenige Orte, wo die Einwirkung feuerflüssigen Basaltes auf die von ihm durchbrochenen und überflossenen Massen so deutlich und belehrend hervortritt, wie die nordöstliche Gegend Kurhessens, wo der Einflufs auf die Kohlen besonders am *Meifsner*, *Hirschberge* und *Habichtswalde* beobachtet wird **). Den ersteren Berg erfüllt ein überall auf quarzigem Sandstein (2 bis 3 Fufs mächtig) liegendes, zwischen 20 und 90 Fufs mächtiges Kohlenlager, überdeckt von einem ½ bis 5 Fufs mächtigen Thone, der die deutlichsten Kennzeichen der basaltischen Einwirkung trägt,

*) Diese Annalen LXXVI, 379.

**) Man vergl. die vortreffliche Schilderung v. Leonhard's (Basaltgebilde II, S. 286 ff.), welche, aufser Mittheilungen, die mir ein der dortigen Gegend sehr kundiger Freund, Hr. Gymnasiallehrer Dr. Schorre zu Cassel, zugehen liefs, zu obiger Darstellung benutzt worden.

und hierüber von Basalt, der stellenweise bis zu 350, ja 560 Fufs anwächst. Unter dem quarzigen Sandstein folgen Thon, Muschelkalk und bunter Sandstein. Die dortigen Kohlen zerfallen in zwei wesentlich von einander verschiedene Gruppen, von denen die obere eben so bestimmt die Kennzeichen der Einwirkung basaltischer Gluth an sich trägt, wie sie der andern fehlen. Erstere enthält drei verschiedene Modificationen, *Stangen-* (*stänglicher Anthrazit*), *Glanz-* und *Pechkohle*. *Bei den beiden ersteren ist jede Spur eines organischen Aeufseren vollständig verschwunden*, die Farbe ist tief schwarz, bei den Glanzkohlen mitunter ins Graue, der Bruch muschelig, bei den Glanzkohlen stellenweise zackig, ins Grobsplitterige, und stark, bei den Glanzkohlen bisweilen metallglänzend. Die Stangenkohlen sind stänglich abgesondert und zwar so, dafs die Stängelchen (von $\frac{1}{8}$ bis 1" Durchmesser) senkrecht zur Begrenzungsfläche des Basaltes stehen; die Glanzkohle hat mitunter ein vollkommen schlackiges Aussehen. In der Regel liegt die Stangenkohle, selten geringere Parthieen der Glanzkohle näher am Basalt; beide zusammen bilden die Hauptmasse der oberen Kohlengruppe. Das unterste und an Mächtigkeit geringste (zwischen wenigen Zollen und 1 Fufs) Glied der oberen Gruppe, die Pechkohle, ist tief schwarz, auf dem Bruche grofsmuschelig und stark harzglänzend. Im Allgemeinen ist auch bei den Pechkohlen jede Holzstructur verschwunden, nur hin und wieder unterscheidet man *) einzelne wellenförmige Lagen in ihrer Masse, welche durch ihren Bruch entfernt an manche Pseudolignite erinnern, als wären Pseudolignitlamellen durch ein Bindemittel zu einer sehr dich-

*) Hr. Oberbergrath Schwarzenberg und Hr. Dr. Schorre hatten die Gefälligkeit, mir eine Folge von Kohlen vom Meifsner und Habichtswalde aus ihren Sammlungen zur Vergleichung zu überlassen.

Kohlenmasse kaum mehr zu erkennen ist und [illegible] und
handlung mit Salzsäure hervortritt; zwisch[illegible] nirgend.
lungen findet ein ganz allmäliger Ueberg[illegible] Einwirkung

Die *Blätterkohle* (Nr. 50) weic[illegible] im Mittel 7
setzung vielfach von den übrigen V[illegible] vielfach nicht
gungen enthielten die von mir [illegible] *unkohlen*" (Leon-
der verhältnifsmäfsig hohe [illegible] noch Schnüre und
herrührt, oder durch die [illegible] erst auf der Sohle
läfst sich nicht entsch[illegible] und 4 Fufs wechselnden
gen *) bei manch[illegible] ur erdige Kohlen, *welche aber*
Asche als das F[illegible] *verschieden vermengt sind.* Auf dem Meifsner hat
gekehrtes Ve[illegible] Leonhard den Zusammenhang der Basaltkuppe
Zusammen[illegible] Basalten noch nicht angetroffen, wohl aber finden
sey, l[illegible] Hirschberge und dem Habichtswalde vielfache
Blät[illegible] auf dem [illegible] welche als feuerflüssige Masse emporgestiegen
[illegible] Basaltpfeiler, haben die Braunkohlen in ihrer Nähe überall
sind. Diese [illegible] in derselben Weise verändert, wie auf dem Meifsner die obere
Kuppe, und Lignite kommen nur in gröfserer Entfernung von
ihnen vor.

Wir besitzen auch Analysen von Braunkohlen aus jener Gegend von Kühnert *). Leider ist unter diesen nur ein Lignit (59,2 C, 6,0 H und 34,8 O), so dafs man nicht beurtheilen kann, ob die Abweichung in der Zusammensetzung desselben von den hellen Ligniten des Westerwaldes und die Uebereinstimmung mit den seltenen dunkeln Ligniten das normale oder das abnorme Verhältnifs ist. Da die Kohlen aus den mittleren Lagern vom Hirschberg, sowie die Pechkohlen (C 63,4 bis 68,8; Quotient aus C und H 11 bis 14,8) mit den Pseudoligniten sehr nahe übereinstimmen, so möchte man fast das Letztere zu muthmafsen versucht seyn. Sey dem aber, wie ihm wolle, so zeigen die Glanzkohle vom

---

*) Diese Ann. XXXVII, 94.

'schberg (75,9 C, 5,4 H, 18,7 O) und noch mehr die
'enkohle vom Meifsner (86,69 C, 3,94 H, 9,39 O) auch
'r schon der Steinkohle um einige Grade näher stehen-
mmensetzung die durch den feuerflüssigen Basalt sehr
'e Zersetzung.

'm *Westerwalde kommen nun Kohlen*, *welche mit*
'*er oberen Gruppe vom Meifsner nur entfernte*
.. *hätten*, *nirgend vor*. Wenn man eine Verglei-
.ung zulassen wollte, so könnten manche Pseudolignite mit sehr geringem Aschengehalte auf ihren Bruchflächen mancher Stelle der Pechkohle ähnelnd befunden werden, während dagegen gerade bei diesen die vollkommen erhaltene Holzstructur jede Gleichstellung hindert, und auf dem Westerwalde mit dem Verlust der Holzstructur stets ein Uebergang in das Erdige verbunden ist. Dagegen zeigen die aschenreicheren Lignite des Westerwaldes grofse Aehnlichkeit mit den in der gröfsten Tiefe des Lagers auf dem Meifsner vorkommenden, und eine vor mir liegende „gewöhnliche Braunkohle“ vom Habichtswalde könnte man für Pseudolignitstücke, verkittet durch erdige Massen, vom Westerwalde halten.

Aus dem gelegentlich der mineralogischen Schilderung der Braunkohle Gesagten geht hervor, dafs auch diejenigen Kohlen vom Westerwalde, welche deutliche Spuren erlittener bedeutender Hitze an sich tragen, einen ganz anderen Character haben, als die am Meifsner; sie gleichen vielmehr vollkommen den Meilerkohlen, sie treten nirgend massenhaft auf, und namentlich sind sie in ihrer östlichen Lage vom Basalt ganz unabhängig.

Nirgend kommt es ferner vor, dafs da, wo die Kohlenlager mit einer Basalterhebung sich in ganzer Mächtigkeit erheben und wieder damit senken, oder wo sie sich nur streckenweise mit ihnen erheben und auf der Kuppe auskeilen, so dafs die Kohlenlager vom Basalt durchbrochen erscheinen,

oder wo sie den Vorsprung einer Basaltkuppe unterlagern, oder wo sich eine Basaltmasse hakenförmig in ihre Lager einkeilt, die dem Basalt am nächsten liegenden Braunkohlen eine andere Beschaffenheit hätten, als die entfernteren; alle zeigen die Holzstructur in höherem oder geringerem Grade. Dieser Umstand spricht sehr wenig dafür, dafs die Braunkohlen jemals einer starken Hitze ausgesetzt gewesen sind. Man könnte etwa noch versucht seyn, die Pseudolignite, ihrem Aeufsern nach, trotz ihrer Abweichung von den hessischen Braunkohlen, welche zweifelsohne der basaltischen Gluth ausgesetzt waren, und trotz ihrer Holzstructur für Producte einer beginnenden Destillation theilweise vermoderter Holzmassen zu halten. Auf dem Westerwalde nämlich liegen im Hangenden der Braunkohlen Basalte, welche an sehr vielen Stellen als dichte Anhäufung von Basaltblöcken angesehen werden können *) (3 bis 4 Lachter mächtig), und von welchen es immer möglich wäre, anzunehmen, dafs sie erst bei einer weit späteren Katastrophe in bereits erkaltetem Zustande an ihren Ort gewälzt worden seyen, so dafs man nicht genöthigt wäre, wie auf dem Meifsner, einen starken Druck vorauszusetzen, der auf die Holzmassen gleichzeitig mit der von dem basaltischem Durchbruch ausströmenden Gluth eingewirkt hätte, ein Umstand, welcher die Erhaltung der Holzstructur hätte begünstigen müssen. Allein die Analysen der an harzigen Stoffen sehr armen Stangen- und Glanzkohle von Kühnert haben uns gelehrt, in welcher Weise Braunkohlen durch eine beginnende trockene Destillation in ihrer Zusammensetzung verändert wurden, und von dieser Veränderung finden wir bei den Pseudolignіten keine Andeutung, im Gegentheil stimmen sie in ihrer Zusammensetzung und wahrscheinlich auch ihrem Aeufsern nach mit denjenigen

*) Sandberger a. a. O. S. 52.

Kohlen Kurhessens sehr nahe überein, auf welche feuerflüssiger Basalt nicht einwirkte. Hierzu kommt nun noch, *dafs das gänzlich regellose, sporadische Vorkommen der hellen Lignite, von denen Niemand behaupten wird, dafs sie jemals in grofser Nähe von feuerflüssigen Lavenmassen gewesen seyen, im Wechsel mit Pseudoligniten in gröfseren Parthieen, so wie zu Conglomeraten gemengt, in der unmittelbaren Nähe des Basaltes ebenso statt hat, wie in den übrigen Theilen der Lager.* Angesichts dieser Thatsachen ist es nicht möglich, dem Gedanken Raum zu geben, dafs die Kohlenmasse in der Nähe der Basalte einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen wäre.

Ueberall liegt auf dem Westerwalde der feste Basalt unter der Braunkohle, häufig nur durch ein geringes Thonmittel davon getrennt; dafs dieser Basalt, der bis jetzt noch niemals durchsunken ist, bereits vorhanden und erkaltet war, als die Holzmassen abgelagert wurden, unterliegt wohl keinem Zweifel, denn von dem Gegentheil würde man nicht im Stande seyn, sich irgend welche Vorstellung zu machen.

Wo der Basalt söhlige Veränderungen erlitten hat, folgt die Braunkohle desselben stets sehr genau. Stifft (a. a. O. S. 519) macht davon folgende sehr treffende Schilderung. „Bei plötzlichen und starken Steigungen des Basaltes wird das bituminöse Holz compacter, die Fasern des Holzes nehmen dieselben Windungen an, und oft, wenn der Basaltsattel ausgedehnt und stark ist, werden die Flötze auf der Höhe des Sattels durch mehr und weniger geöffnete Spalten und Klüfte getrennt, die zuweilen leer, zuweilen mit einer Eisenguhr erfüllt sind. Bei auf kurze Erstreckungen steil ansteigenden Hebungen wird die Holztextur verworren, *so wie wenn Holz durch starken Druck in einander geschoben worden ist. Zuweilen verrathen spiegelflächig glänzende, glatte Flächen die Gewalt, mit welcher die Holzfasern auf einander gerieben*

worden sind, und das Zerknickte und Gewundene derselben den ausgestandenen Gegendruck und das Plötzliche der Einwirkung.“

Auch in diesen Fällen *grenzt die Braunkohle häufig unmittelbar an den dichten, compacten Basalt,* und die geschilderten Verhältnisse machen es nur noch wahrscheinlicher, dafs der Basalt daselbst bereits erkaltet war, als grofse Fluthen vielleicht schon theilweise verfaulte Holzmassen auf sie hin wälzten, welche dann bei späteren Catastrophen durch Basaltgerölle überdeckt wurden. Der Basalt kann bereits seine jetzige Gestalt gehabt haben, oder durch vulkanische Gewalt später gehoben und überstürzt worden seyn; in beiden Fällen konnte der Druck oder Gegendruck der über den Kohlen lastenden Massen sie zu einem engen Anschmiegen an die heutige Form des Basaltes nöthigen und alle die geschilderten Einwirkungen hervorbringen. Selbst auf von Kohlen theilweise unterlagerte basaltische Kuppen, welche als übergequollene feuerflüssige Ergüsse angesehen werden müssen, könnte diese Anschauung Anwendung finden, da es ja möglich wäre, dafs die Fluthen, welche die Holzmassen anschwemmten, Gebirgsmassen von geringerer Festigkeit, als der Basalt, die früher an diesen Stellen dem Basalt zuerst als Unterlage dienten, *nach und nach* fortgerissen hätten.

In hohem Grade merkwürdig ist in dieser Beziehung das Vorkommen des Lignits in dem Neste auf der Grube *Alexandria* (Analyse Nr. 49 und 51), einer Masse des von anorganischen Substanzen stark durchzogenen, sonst vollkommen reinen hellen Lignits — an einem einzelnen kleinen Punkte angebrannt — von etwa 1 Lachter Höhe und wenigen Fufsen Breite und Dicke, dabei von auf mannichfaltige Weise verworrenem Gefüge der Holzfaser *und ringsum ohne irgend ein Zwischenmittel vom compactesten Basalt umgeben.* Das äufsere Ansehen dieser Holzmassen, welche in geringerer

Ausdehnung in derselben Lage auf dem Westerwalde noch öfter vorkommen, sowie die Zusammensetzung der organischen Substanz des nicht verkohlten Theils, schliefst jeden Gedanken an eine Gluth, welche auf dieses Holz eingewirkt haben könnte, vollständig aus. Weit entfernt, dafs die Zusammensetzung, ähnlich wie bei Stangen-, Glanz- und Steinkohlen, oder bei ihrem eigenen angebrannten Theile, ein besonderes Hervortreten des Kohlenstoffes gegen Wasserstoff und Sauerstoff zeigen sollte, kann die Kohle vielmehr durch das Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff als in der Vermoderung mit den übrigen hellen Ligniten auf gleicher Stufe stehend angesehen werden, wobei nur aufserdem noch durch Reductionsprocesse eine Verminderung der beiden verbrennlichen Elemente in demselben Verhältnifs statt fand. Die sich hierbei aufdrängende Frage, warum denn die grofse Menge anorganischer Substanzen nicht den Eintritt eines pseudolignitischen Characters zur Folge gehabt habe, hoffe ich später, nach Vollendung der Aschenanalysen, weiter besprechen zu können, indem ich jetzt nur darauf hinweise, dafs schon die theilweise Unlöslichkeit der Asche in Salzsäure, so wie die gröfstentheils auf einzelne isolirte Krystalle vertheilten anorganischen Stoffe, eine wesentliche innere Verschiedenheit von den mehr gleichmäfsig durchdrungenen Pseudoligniten andeuten. Die Art und Weise, wie diese Kohle in den Basalt hineingekommen ist, läfst sich nicht anders auffassen, als dafs sie gelegentlich von Hebungen bereits erkalteter basaltischer Blöcke von denselben eingeschlossen wurde, und ein starker Druck das Ganze zu einer einzigen, scheinbar compacten Masse vereinigte.

Es kommen aber sehr häufig auch Stellen vor, *wo die Braunkohle nicht unmittelbar an den Basalt grenzt*, sondern zwischen beiden conglomeratartige Gebirgsmassen liegen, welche aus Stückchen von compactem und verschlacktem

Basalt, von Grauwacke und Thonschiefer, verkittet durch eine aus zerstörten Basalten herrührende Masse, bestehen und mitunter Braunkohlenstücke, sowie verkieseltes Holz enthalten. Die Geognosten sind der Ansicht *), dafs diese Massen durch Zusammentreffen von feuerflüssigen Basalten mit Wasser entstanden sind, in Folge dessen eine Zersprengung der ersteren und bedeutende Wasserdampfentwicklung stattfand, die eine unregelmäfsige Vermengung vorhandenen Schlammes mit Basaltbrocken und Stücken faulenden Holzes bewirken konnte. Für solche Stellen würde sich, unter dieser Voraussetzung, da nichts hindert, die verschiedenen Gebirgsbildungen als zu verschiedenen Zeiten entstanden anzusehen, die Unversehrtheit des vermodernden Holzes mit der Vorstellung von feuerflüssigen Durchbrüchen basaltischer Massen allerdings ungehindert vereinigen lassen, welche am Grunde von Morästen emporquollen, an ihren Rändern jedoch rasch so weit abgekühlt wurden, dafs auf die bereits angehäuften vegetabilischen Massen kein zerstörender Einflufs ausgeübt wurde. Jedoch scheint mir's, als könne man jene Basalttuffe als durch Zusammenschlämmung von bereits erkalteten basaltischen Brocken mit denen anderer Gebirgsarten und Holzstückchen eben so gut ansehen, in welchem Falle die oben gegebene Erklärungsart nicht minder auf dieses Vorkommen Anwendung finden könnte.

Es sollen an einzelnen Stellen auf dem Westerwalde (z. B. bei Westerburg) in Basalten, die sich als wirkliche Laven unzweifelhaft darstellen, dann und wann Braunkohlenstücke vereinzelt gefunden worden seyn, welche deutlich die Spuren ausgestandener Hitze an sich trugen; ich bin jedoch bis jetzt nicht im Stande gewesen, etwas davon zu bekommen. Da jedoch die grofse Verschiedenheit der Basalte auf

*) Sandberger a. a. O. S. 80.

dem Westerwalde und das hin und wieder unzweifelhafte gangartige Vorkommen derselben in andern Basaltmassen auf eine Verschiedenheit im Alter der Basalte hindeuten, so möchte es am Wahrscheinlichsten seyn, dafs die Vegetabilien, welche heute die Braunkohlen bilden, durch Fluthen auf oder an bereits erkaltete Basaltmassen abgelagert, und wenigstens grofsen Theils durch darüber gewälzte Basaltbrocken verdeckt, von den in der Nachbarschaft ferner stattfindenden vulkanischen Ausbrüchen aber nicht anders als nur in ihren Lagerungsverhältnissen verändert wurden, während vielleicht andere, von Wasser bedeckte Lager derselben, zwar von feuerflüssigen Basaltlaven durchbrochen wurden, ohne jedoch von der Gluth erreicht zu werden, wie denn das Zusammentreffen von Laven mit trockenen Vegetabilien eine grofse Seltenheit war.

Wiesbaden, Ende August 1853.

Ueber Electricitätsentwicklung bei der Verdampfung;

von *H. Buff.*

Die Frage, ob bei dem Vorgange der Verdampfung Electricität entwickelt werde, ist seit der Zeit, da Volta und Saussure, auf Experimente gestützt, die Verdampfung des Wassers als die Hauptquelle der Luftelectricität betrachteten, zwar oft ein Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber immer noch nicht in erschöpfender Weise gelöst worden.

Volta hatte behauptet, dafs die aus dem Wasser aufsteigenden Dämpfe, sowohl bei der allmäligen wie bei der raschen Verdampfung, schon in Folge dieser Umänderung des Aggregatzustandes positive Electricität annehmen und fort-

führen, während die Flüssigkeit im negativ electrischen Zustande zurückbleibe. Diese Ansicht wurde durch Versuche von Pouillet*) widerlegt, aus welchen hervorging, dafs chemisch reines Wasser, das in offenen Platinschalen verdampft, Electricität weder selbst annimmt, noch dem Dampfe mittheilt. Enthielt aber das Wasser Säure oder Alkali oder ein Salz aufgelöst, wenn auch bei sehr starker Verdünnung, so trat während der Dampfbildung eine electrische Ausscheidung ein, und zwar erhob sich der Dampf aus den sauren und salzhaltigen Lösungen mit positiver Electricität, aus den Lösungen fixer Alkalien mit negativer Electricität. Pouillet schlofs hieraus, dafs diese Electricitätsentwicklung einem, die Dampfbildung begleitenden chemischen Acte, nämlich dem Ausscheiden der Wassertheile aus der Verbindung mit den im Wasser aufgelösten Stoffen, beizumessen sey. Einem andern chemischen Acte, und zwar einer chemischen Einwirkung auf die Substanz der Gefäfswände, schrieb er es zu, dafs auch reines Wasser Electricität erregte, wenn es aus Behältern von Eisen, Kupfer oder Silber verdampfte.

Es ist zu bemerken, dafs, obgleich Pouillet seine chemische Hypothese über den Ursprung der Dampfelectricität ganz allgemein stellt, seine Versuche doch nur einen speciellen Fall umfassen.

Eine isolirte, mit dem Electroscop in leitender Verbindung stehende Platinschale wurde bis zum Glühen erhitzt, dann nach Entfernung der Lampe eine kleine Menge einer wässerigen Lösung hineingebracht. Dieselbe rollte einige Zeit in dem Gefäfse herum, zerplatzte bei einem gewissen Grade der Temperaturerniedrigung und wurde nach allen Seiten herumgeschleudert. Dabei wurde das Electroscop geladen und die Goldblättchen divergirten auch ohne Beihülfe des Conden-

*) Pogg. Ann. XI, 417.

sators. Pouillet hob ausdrücklich hervor, und wer diese ohne grofse Schwierigkeit auszuführenden Versuche wiederholt hat, mufste bestätigt finden, dafs ein solches tumultuarisches Aufkochen nothwendig ist, um eine reichliche Electricitätsentwicklung zu erhalten. Nachdem daher Armstrong die Beobachtung gemacht, dafs der aus Dampfkesseln ausströmende gespannte Dampf positiv electrisch ist, und bald darauf er selbst sowohl, wie insbesondere Faraday bewiesen hatten, dafs die hierbei auftretende Electricität von der Reibung der mit dem Dampf fortgerissenen Wassertheile an den Gefäfswänden herrührt, wurde der Verdacht rege, dafs dieselbe Ursache auch bei den Pouillet'schen Versuchen im Spiele gewesen seyn möge. Diese Vermuthung hat Reich*) durch eine Reihe wohl ausgeführter Versuche zur Gewifsheit erhoben. Er und späterhin Riefs**) in einer, die Beobachtungen Reich's bestätigenden Arbeit, bezeichnen als die nothwendige Bedingung zur Electricitätserregung: dafs die fein zertheilte Flüssigkeit über die heifse Tiegelwand fortrolle, ohne dieselbe zu benetzen. Bei der allmäligen Verdampfung haben diese Physiker weder bei höherer noch bei gewöhnlicher Temperatur des Wassers eine Electricitätsentwicklung bemerken können.

Einer Prüfung auf die Entwicklung von Electricität aus Wasser, welches in Metallgefäfsen verdampft, dessen Wände es benetzt, setzt sich die Schwierigkeit entgegen, dafs eine nachhaltige Einwirkung der Spiritusflamme oder einer andern Wärmequelle nicht angewendet werden kann, ohne die einfachen Bedingungen der Erscheinung zu verwickeln. Taucht z. B. die mit dem verdampfenden Wasser gefüllte Platinschale

*) Abhandl. der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1846, S. 199.

**) Pogg. Ann. LXIX, 286.

ganz in die Flamme einer Berzelius'schen Spirituslampe, so empfängt das mit der Schale leitend verbundene Electroscop negative Electricität, die sich mit Hülfe des Condensators und Goldblattelectrometers nachweisen läfst, auch wenn die Lampe nicht isolirt ist.

Steht die Schale über der Flamme, so sendet sie positive Electricität zu der Collectorplatte, in um so reichlicherer Menge, je besser der Flammenkern abgeleitet ist. In beiden Fällen, wie bekannt, stammt die Electricität wesentlich von der Wirksamkeit der Flamme ab *).

Um eine dauernde Erhitzung des verdampfenden Wassers zu ermöglichen und doch zugleich den Einflufs der Flammenelectricität entfernt zu halten, wurde die folgende Anordnung getroffen. Ein Glaskolben, der die Flüssigkeit enthielt, welche verdampft werden sollte, stand auf einem Metallgewebe über der Flamme einer Spirituslampe. In die Flüssigkeit tauchte, durch ein enges Glasrohr von den aufsteigenden Dämpfen isolirt, ein Metalldraht, dessen äufserer Theil gewöhnlich zu der einen Platte des Condensators führte. Nahe über der Ausmündung des Kolbens befand sich ein isolirter Platinstreif, so gerichtet, dafs er der Einwirkung der austretenden Dämpfe unmittelbar ausgesetzt war. Derselbe konnte, je nach nach der Anordnung des Versuchs, mit der zweiten Condensatorplatte verbunden, oder auch zur Erde abgeleitet werden. Die untere Condensatorplatte war auf einem sehr empfindlichen Säulenelectroscope befestigt.

Hatte man nun den Metalldraht aus der Flüssigkeit entfernt oder nur aufser Verbindung mit dem Condensator gesetzt, den Platinstreif aber mit letzterem verbunden, so konnte keine Electricität in bemerkbarer Menge gesammelt werden, wie gut auch die zweite Condensatorplatte abgeleitet seyn

*) Vergl. diese Annalen LXXX, 12.

und wie lebhaft die Verdampfung unterhalten werden mochte. Diefs stimmt mit den Erfahrungen anderer Beobachter überein, dafs der aus isolirter Flüssigkeit sich erhebende Dampf keine Electricität mit führt.

Standen Draht und Platinstreif in Zusammenhang mit den Condensatorplatten, oder war der eine von beiden, und in diesem Falle natürlich auch die entsprechende Condensatorplatte, abgeleitet, so bildete sich gewöhnlich eine Ladung, deren Stärke jedoch nicht nur von der Beschaffenheit der verdampfenden Flüssigkeit, sondern auch von der des eintauchenden Drahts und der gewählten Condensatorplatten abhängig war. Diese Ladungen waren ohne alle Beziehungen zur Electricität der Flamme, denn wenn der zum Condensator führende Metalldraht, anstatt in die Flüssigkeit zu tauchen, um die Aufsenfläche des Kolbenhalses gewickelt wurde, liefs sich keine Electricität ansammeln. Der Draht konnte also nichts von dem aus der Flamme sich erhebenden Fluidum aufgenommen haben.

Angenommen, die verdampfende Flüssigkeit war gewöhnliches Brunnenwasser; zum Condensator hatte man vergoldete Messingplatten gewählt; der Platinstreif stand mit der einen, der eintauchende Draht, ein Zinkdraht, mit der andern in Verbindung. Dieser Draht führte schon lange vor dem Eintritt des Siedens negative, der aufsteigende Dampf folglich positive Electricität zu dem Condensator. Durch den Siedeprocefs, überhaupt durch raschere Verdampfung, wurde die Ladung auffallend beschleunigt. Die Qualität der Ladung blieb sich gleich, ihre Stärke nahm aber stufenweise ab, wenn der Zinkdraht durch Kupfer, Silber und endlich durch Platin ersetzt wurde. Das Electroscop war zwar nicht zu eigentlichen Messungen brauchbar, die Unterschiede in den Wirkungen, wenigstens in Beziehung auf Zink, Kupfer und Platin, waren aber zu auffallend, um dem Auge entgehen zu können.

Die Zuleitungsdrähte wurden bei jedem dieser Versuche abwechselnd mit der oberen und unteren Condensatorplatte verbunden, um die bei wiederholtem Gebrauche des Condensators so leicht sich einstellenden zufälligen Ladungen wahrnehmen und die von denselben abhängigen Täuschungen vermeiden zu können.

Bestanden die Condensatorplatten aus Zink, so erhielt man mittelst des Zinkdrahts eine Ladung von derselben Art, wie vorher, nur von geringerer Intensität. Die Ladung durch Kupferdraht war in diesem Falle unsicher und schwer zu erkennen. Durch Platindraht wurde sie unzweifelhaft umgekehrt; d. h. der Draht lieferte jetzt positive, die Dämpfe negative Electricität. Diese Versuche sind oft und immer mit gleichem Erfolg wiederholt worden. Sie beweisen, daſs die Dampfbildung auch ohne den Vorgang der Reibung von einer Electricitätsentwicklung begleitet seyn kann; daſs aber dann diese Ausscheidung des electrischen Fluidums, wenn auch durch beschleunigte Verdampfung befördert, doch nur mittelbar davon abhängig ist.

Der Dampf, indem er sich von dem Wasser ablöst, vertritt gleichsam die Stelle eines Leiters einer bereits vorher vorhandenen und in der Flüssigkeit verbreiteten Electricität. So oft nämlich das Wasser mit einer Electricitätsquelle in Verbindung steht, müssen die aus demselben sich erhebenden Dämpfe mit Electricität beladen seyn, und zwar um so reichlicher, je stärker die electrische Spannung in der Quelle. Diese an sich wahrscheinliche Voraussetzung wird auch durch die folgenden Versuche gerechtfertigt.

In die Flüssigkeit des Glaskolbens tauchte ein Platindraht, welcher an dem einen Pole einer galvanischen Kette befestigt war. Der andere Pol war abgeleitet. Den über der Mündung des Kolbens schwebenden Platinstreif hatte man mit der oberen Condensatorplatte verbunden. So wie das Wasser

zu sieden begann oder auch nur dem Sieden nahe kam und die untere Condensatorplatte abgeleitet wurde, sammelte sich in der oberen Electricität von derselben Art, wie die des Pols, der mit dem Wasser in leitender Verbindung stand. Ein einziges Bunsen'sches Paar reichte hin, um die Goldblättchen des Bennet'schen Electrometers merklich auseinander zu treiben; die Ladung nahm zu, verhältnifsmäfsig mit der Anzahl verbundener Paare. Der Condensator blieb jedesmal während einer Minute geschlossen. Wenn sich die Flüssigkeit in lebhaftem Kochen befand, bedurfte es nicht dieser Zeit, um die Ladung zu vervollständigen. Wurde der Platindraht aus dem Wasser gehoben, doch so, dafs er in den Dampf getaucht blieb, entstand keine Ladung.

Trockene Säulen von 200 bis 1000 Paaren an die Stelle der galvanischen Kette gebracht, bewirkten ohne Beihülfe des Condensators eine Divergenz der Goldblättchen, die nach und nach eben so stark wurde, wie bei unmittelbarer Berührung. Ich darf indessen nicht unerwähnt lassen, dafs bei den letzten dieser Versuche die electrische Leitfähigkeit des heifsen Wasserdampfes einen Einflufs äufserte, welcher bei den weniger gespannten Electricitäten nicht bemerkt werden konnte.

Jeder Metalldraht, den man in das Wasser senkt, bildet damit, wie bekannt, eine Art von Electromotor; Zink z. B. in Berührung mit Wasser erregt dasselbe positiv electrisch, während er selbst negativ wird. Bei guter und dauernder Ableitung dieser — E des Drahts, mufs sich die Oberfläche der Flüssigkeit dauernd mit + E beladen, und somit ist ein Grund gegeben, dafs die sich erhebenden Dämpfe positive Electricität entführen können.

Ist der Zinkdraht aufserhalb des Gefäfses mit einer Goldplatte (der Collectorplatte) in Berührung gesetzt, so giebt er dem Wasser eine verdichtetere + E, als unter seinem Ein-

flusse allein geschehen konnte; die aufsteigenden Dämpfe müssen sich daher stärker beladen.

Durch Platin wird das Wasser ebenfalls positiv erregt, aber weit weniger stark, als durch Zink. Steht das Platin aufserhalb der Flüssigkeit in Berührung mit einer condensirenden Zinkplatte, so wird es von dieser stärker negativ erregt, als es selbst das Wasser positiv erregen kann. Ein Ueberschufs von — E strömt daher in die Flüssigkeit und entweicht mit den Dämpfen, während + E sich in der Zinkplatte ansammelt.

Diese Erklärung der Electricitätserregung bei der allmäligen Verdampfung wird durch zahlreiche andere Thatsachen bestätigt. Gesetzt, die eine Condensatorplatte, z. B. die obere, war Zink, die andere vergoldetes Messing. Der in das verdampfende Wasser eingetauchte Zinkdraht leitete zu der oberen Platte, der den Dämpfen ausgesetzte Platinstreif zur unteren. Diese wurde mit + E geladen. Bei umgekehrter Verbindungsweise der Zuleitungsdrähte war auch die Ladung umgekehrt, aber jetzt von auffallend gröfserer Spannung.

Befand sich ein Platindraht in dem Wasser und leitete dieser zur unteren Condensatorplatte, so empfing derselbe — E, also das Wasser + E. Wurden die Zuleitungsdrähte verwechselt, d. h. jetzt der Platinstreif mit der Goldplatte verbunden, so wurde sie gleichwohl mit — E geladen, wie vorher.

Bei gewöhnlicher Temperatur der Flüssigkeit trat selbst nach ziemlich lang dauernder Einwirkung auf den Condensator keine Ladung ein. Ich erwähne diesen Versuch, dessen Resultat bei der durch den Hals des Kolbens natürlich nur äufserst langsam vor sich gehenden Verdunstung leicht vorauszusehen war, nur defshalb, weil dadurch bewiesen ist, dafs Glaskolben und Platinstreifen hinlänglich gut isolirt waren,

um ohne Vermittlung der ausströmenden Dämpfe eine Bewegung der Electricität nicht zu gestatten.

War der in heifses Wasser gesenkte Draht, gleich wie die correspondirende Condensatorplatte, durch Berührung mit dem Finger abgeleitet, so erhielt die andere Condensatorplatte von dem Dampfe stets positive Electricität, und zwar, wie es schien, unabhängig von der Natur des Stoffs dieser Platte.

Hatte man den Platinstreif abgeleitet oder ganz entfernt, so zeigte der eingetauchte Draht ein mit den Nebenumständen sehr wechselndes, nach den bekannten galvanischen Beziehungen der Metalle unter einander und zum Wasser immer vorauszusehendes electrisches Verhalten. Ein Zinkdraht z. B. theilte der oberen Condensatorplatte — E mit, wenn die untere gleichartige Platte durch Platin oder Kupfer, welches man in der Hand hielt, abgeleitet war. Wurde aber diese Ableitung durch Zink bewirkt, so blieb die Ladung aus. Eben so wenig konnte durch Vermittlung von Kupfer, Silber, Platin eine sicher bestimmbare Ladung zu Stande kommen, wenn die zweite Condensatorplatte durch das gleichartige Metall berührt wurde. Diese zuletzt erwähnten Versuche sprechen aufs Deutlichste dafür, dafs eine electrische Erregung des Wassers ausschliefslich nur von der Einwirkung der eingetauchten Metalle abhängig war, und bestätigen zugleich, dafs die unmittelbare electrische Erregung des Dampfs oder eigentlich des verdampfenden Wassers vom eingetauchten Platin zum Zink zunimmt.

Aehnlich wie das Brunnenwasser verhielten sich: destillirtes Wasser, Salzlösung, Aetzkalilösung, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure. D. h. ihre Reactionen auf den Condensator während des Verdampfungsprocesses traten immer in solcher Weise ein, dafs man ohne die Annahme einer besonderen Verdampfungselectricität, aus den electro-

motorischen Beziehungen zwischen Metallen und Flüssigkeiten genügend Rechenschaft darüber geben konnte.

Von der Salpetersäure wird Platin entschieden positiv erregt. Liefs man in dem Glaskolben verdünnte Salpetersäure verdampfen, so übertrug ein eingetauchter Platindraht positive Electricität auf die vergoldete Condensatorplatte; negative Electricität erhob sich mit den Dämpfen und konnte auf der andern Condensatorplatte gesammelt werden. Die Ladung wurde beschleunigt und verstärkt, wenn die mit dem Platindraht verbundene Platte aus Zink bestand.

Es scheint mir überflüssig, auf das Detail vieler anderer Versuche einzugehen, welche, gleich den vorhergehenden, zur Begründung der oben aufgestellten Behauptung dienen könnten: *dafs wenn die aus einer in gewöhnlicher Weise verdampfenden oder verdunstenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe mit Electricität beladen sind*, *dieses Fluidum seine Ausscheidung nicht dem Verdampfungsprocefs selbst verdankt, sondern dafs es der Flüssigkeit schon vorher aus irgend einer Quelle mitgetheilt worden seyn mufste.*

Es ist nun klar, dafs Wasser, welches in isolirten Gefäfsen verdampft, keine Spur von Electricität entwickeln kann, dafs dagegen in nicht isolirten Metallgefäfsen auch ohne Beihülfe der Reibung eine electrische Erregung eintreten mufs, deren Stärke von der electrischen Differenz der Flüssigkeit an den Berührungsstellen mit der Metallwand abhängig, folglich in Abdampfschalen von Platin viel geringer ist, als in Gefäfsen von Blei oder Zink.

Mit Hülfe des gewöhnlichen Condensators aus gleichartigen Messingplatten läfst sich diese Electricität nicht ansammeln. Geschieht z. B. die Verdampfung des Wassers in einer Platinschale, welche leitend mit der unteren Condensatorplatte verbunden ist, und berührt man die obere Platte mit Platindraht, so kann keine Ladung erfolgen, weil die

Einwirkung auf beiden Seiten gleich oder fast gleich ist; auf der einen Seite nämlich wirkt Wasser, auf der andern die Feuchtigkeit der Hand auf das Platin. Berührt man die obere Platte mit Kupfer oder Zink, so findet eine Ladung im umgekehrten Sinne statt.

Will man sich überzeugen, dafs aus dem Wasser, wenn es mit einem Metalle in Berührung ist, fortwährend, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Electricität entweicht, so kann man, um sich vor dem nachtheiligen Einflusse unvollkommener Isolirung zu schützen, auf folgende Weise verfahren. Die untere Condensatorplatte aus Kupfer wird dadurch abgeleitet, dafs man einen daran befestigten Kupferdraht bis auf den Boden herabgehen läfst. Die obere Condensatorplatte ist Zink und hat ihre Handhabe auf der Seite. Auf der dadurch frei gewordenen Oberfläche wird mittelst Löschpapier eine Lage Wasser ausgebreitet. Nach einiger Zeit, etwa nach einer Stunde, wird man eine schwache negativ electrische Ladung der Zinkplatte wahrnehmen. Dieselbe ist abhängig von dem Unterschiede der electrischen Erregungen des Zinks und Kupfers zu Wasser.

Um auffallendere Wirkungen zu bekommen, habe ich mehrere Scheiben von unächtem Gold- und Silberpapier nach Art einer trockenen Säule auf der oberen Condensatorplatte übereinander geschichtet, und auf die oberste Scheibe eine mit Wasser gefüllte Platinschale gestellt. War das Wasser vorher erwärmt worden, so zeigte sich eine deutliche Ladung sehr bald, oft in weniger als einer Minute Zeit. Mit kaltem Wasser dauerte es viel länger, so dafs man nicht mehr mit Sicherheit unterscheiden konnte, in wie weit der Verdunstungsprocefs den Abflufs der auch ohne die Gegenwart des Wassers allmälig entweichenden Electricität begünstigt hatte.

Durch die vorliegende Untersuchung glaube ich die in Beziehung auf die Natur der Dampfelectricität etwa noch

bestehenden Zweifel vollständig gelöst zu haben. Läfst sich demnach eine eigenthümliche Electricität des Dampfes, sey es durch Aenderung des Aggregatzustandes, sey es durch Losreifsen der Wassertheile von zurückbleibenden festen Bestandtheilen, in keinem Falle mehr annehmen, so ist es darum doch möglich, dafs die aus unseren Verdampfungsgefäfsen sich entwickelnden Dämpfe, auch unabhängig von gleichzeitig auftretender Reibung, Electricität mit sich führen können. Diese Electricität beruht aber dann auf einer Contactwirkung und der Dampf bildet nur einen Ableiter derselben.

Wo das Wasser nicht mit Körpern in Berührung steht, durch welche es fortdauernd electrisch erregt werden kann, können seine Dämpfe nicht electrisch werden. Es fehlt daher jede Berechtigung zur Voraussetzung, dafs durch die in freien Gewässern stattfindende Verdunstung + E in der Luft verbreitet werde. Noch mit gröfserer Wahrscheinlichkeit liefse sich annehmen, dafs die Gewässer — E aushauchen, weil sie als gute Leiter nothwendig von dem negativen Fluidum empfangen müssen, welches durch verschiedene Veranlassungen, hauptsächlich durch den electrischen Scheidungsprocefs, an der grünen Oberfläche der Pflanzen fortdauernd in die Erde strömt.

Ueber das ätherische Oel von Osmitopsis asteriscoides;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

In einer im XVIII. Bande des Jahrbuchs für practische Pharmacie erschienenen Abhandlung: „Beitrag zur Pharmakognosie Südafrikas“ berichtet Th. Martius unter Anderem

über *Osmites Bellidiastrum* Thbg. *Bellidiastrum osmitoides* Less (Compositae-Senecionideae), eine auf dem Tafelberg, wo sie in üppiger Menge wächst, einheimische Pflanze. Die ganze Pflanze soll mit einer grofsen Menge flüchtigen aromatischen Oeles erfüllt seyn; sie besitzt antispasmodische, tonische und auflösende Eigenschaften, und wird ärztlich angewendet. Namentlich soll sie mit Weingeist infundirt ein kräftiges äufseres Heilmittel darstellen, und Thunberg erzählt, dafs er sie mit Erfolg bei Lähmung gebraucht. Vergl. die oben citirte Abhandlung S. 26.

Vor einiger Zeit erhielt mein College Th. Martius durch Vermittlung des Hrn. Consuls Juritz in der Capstadt einige Unzen dieses Oels unter der Bezeichnung : Aetherisches Oel von Osmites Bellidiastrum. Dem Oele war ein Exemplar der Pflanze selbst beigefügt, und die von unserem gemeinschaftlichen Collegen A. Schnizlein vorgenommene Bestimmung der letzteren ergab, dafs sie richtiger als *Osmitopsis asteriscoides* bezeichnet werden müsse, womit auch die Angabe in Decandolle's Prodr., wonach gerade diese Species durch Reichthum an campherartigem Oele ausgezeichnet wäre, stimmt. Dr. Th. Martius hatte die Güte, mir etwa zwei Unzen des Oeles behufs einer näheren chemischen Untersuchung zu überlassen. Konnte selbe bei der geringen Menge des Materials keine vollkommen erschöpfende seyn, so sind die gleich mitzutheilenden Resultate derselben doch hinreichend, um dem fraglichen Oele seine bestimmte Stellung im System anzuweisen.

Das rohe Oel war dünnflüssig, fühlte sich zwischen den Fingern rauh an, und besafs eine gelbe, etwas ins Grünliche ziehende Farbe. Der Geruch desselben war sehr durchdringend, nicht angenehm, und erinnerte gleichzeitig an den des Camphers und Cajeputöls. Es schmeckte brennend und im Schlunde etwas kratzend, und war vollkommen neutral. Ein

Stearopten schied sich nach längerem Stehen und in niederer Temperatur nicht aus.

Bei 13° R. war das spec. Gewicht desselben = 0,931.

In Wasser war das Oel so gut wie unlöslich, doch nahm das damit destillirte Wasser seinen Geruch an und war wie die Aq. destillatae überhaupt trübe. In Aether und Alkohol löste es sich in allen Verhältnissen. Jod löste sich darin ohne Explosion, concentrirte Schwefelsäure bewirkte braune Färbung, Salpetersäure zeigte in der Kälte keine Einwirkung, in der Wärme erfolgte stürmische Entwicklung von NO_4 und nach dem Erkalten zeigte sich das Oel verdickt. Kalium in das Oel gebracht, oxydirte sich darin unter schwacher Gasentwicklung.

Mit einer ammoniakalischen Silberlösung erwärmt bewirkte das Oel keinen Silberspiegel und erst nach längerem Kochen theilweise Reduction; weder durch doppelt-schwefligsaures Ammoniak noch durch doppelt-schwefligsaures Natron konnten nach den von Bertagnini angegebenen Methoden krystallisirte Verbindungen des Oeles erhalten werden.

Das Oel ist schwefelfrei, was sowohl durch die Behandlung desselben in alkoholischer Lösung mit Bleioxydhydrat, als auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter constatirt wurde.

Das rohe Oel wurde in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen. Bei 130° C. zeigte sich schwache Blasenbildung, und es stieg nun das Thermometer langsam, aber stetig, wobei anfänglich ein etwas milchiges Gemenge, dann eine klare, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit in geringer Menge übergingen. Bei 176° C. begann regelmäfsiges Sieden, es wurde bei 178° C. die Vorlage gewechselt, und es ging nun sehr rasch in schweren öligen Streifen ¾ des Oels über, wobei das Thermometer einige Zeit stationär blieb, dann aber auf 188° C.

stieg. — Bei dieser Temperatur wurde die Vorlage gewechselt, und es ging nun bis 206° ein gelblich gefärbtes Oel über; bei 206 bis 208° zeigte sich im Retortenhalse ein krystallinischer, sehr geringer Beschlag, der offenbar Campher war. In der Retorte blieb eine geringe Menge einer dunkelgefärbten harzartigen Materie zurück.

Das zwischen 178 bis 188° C. übergegangene Oel hatte einen viel feineren Geruch, wie das rohe, war vollkommen farblos und besafs ein specifisches Gewicht von 0,921. Es wurde abermals rectificirt. Das Sieden begann bei 174°, bei 178° C. blieb das Thermometer einige Zeit stationär, wobei der gröfste Theil des Oels übergiug, und stieg dann auf 182° C.

Das zwischen 178 bis 182° C. Uebergegangene wurde 24 Stunden über Chlorcalcium stehen gelassen, dann davon getrennt, abermals destillirt und der Elementaranalyse unterworfen.

0,3134 Grm. des Oeles gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,889 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

			berechnet		gefunden
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	77,92	77,36
18	„	Wasserstoff	18	11,69	11,53
2	„	Sauerstoff	16	10,39	11,11
			154	100,00	100,00.

Das Oel von Osmitopsis asteriscoides ist sonach dem Borneocampher, dem Cajeputöl u. s. w. isomer, und gehört in die Gruppe der ternären Oele, ohne nachgewiesenes Radical. Einen Kohlenwasserstoff aus dem Oele durch Destillation über eine weingeistige Kalilösung darzustellen, gelang mir nicht, und es läfst sich daher auch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob seine Formel $C_{20}H_{18}O_2$, oder vielmehr $C_{20}H_{16} + 2\ HO$ geschrieben werden müsse. Nicht allein in Bezug

auf seine Zusammensetzung aber, sondern in allen seinen Eigenschaften: Siedepunkt, specifisches Gewicht u. s. w., zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Cajeputöl, und es findet durch die vorstehende Untersuchung die bereits von Th. Martius ausgesprochene Vermuthung: es möchte das Osmitesöl dem Cajeputöl verwandt seyn, ihre volle Bestätigung.

Mittheilungen aus dem Laboratorium; von *Demselben*.

I. *Analyse eines englischen Cäments.* — Selbes war von S. Königl. Hoheit dem Herzog Alexander von Würtemberg aus London mitgebracht worden, und besafs alle äufseren Charactere der sogenannten römischen Cämente. Durch Salzsäure wurde es vollständig aufgeschlossen.

Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile desselben: Kalkerde, Thonerde, Bittererde, Eisenoxyd, Kali, Natron, Kieselerde, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefel und Wasser.

Die von Hrn. Dr. Friedrich Pfaff ausgeführte quantitative Analyse ergab folgende Zahlen:

In 100 Theilen waren enthalten:

Kalkerde	39,46
Thonerde	7,40
Bittererde	0,41
Kali	1,07
Natron	0,78
Eisenoxyd	11,06
Kieselerde	23,45
Kohlensäure	9,74
Schwefelsäure	1,52
Phosphorsäure	0,34
Schwefel	0,48
Wasser	2,94
Summe	98,65.

Der Schwefel war an Calcium gebunden in dem durch Wasser ausziehbaren Antheile enthalten. Die zur quantitativen Analyse in Anwendung gezogene Methode war diejenige, die gewöhnlich zur Analyse der durch Salzsäure aufschliefsbaren Aschen und Silicate in Anwendung gezogen wird. Der Schwefel wurde als Schwefelblei gewogen. (Vergl. Rose, Handb. der analyt. Chemie. Neue Aufl. Bd. II, S. 464.)

II. *Analyse eines ostindischen Magnesits von Madras.* — (Aus der ostindischen Rohwaarensammlung der Universität Erlangen. Nr. 272. Bengal. Nr. 97.) Das specifische Gewicht des Minerals war 2,90. Die von Hrn. L. Pfeiffer ausgeführte Analyse ergab als Bestandtheile desselben : Bittererde, Kalkerde, Thonerde, Kali, Natron, Kohlensäure, Kieselerde, Wasser und Spuren von Chlor und Phosphorsäure.

In 100 Theilen waren enthalten :

Bittererde	46,12
Kohlensäure	50,64
Kali	0,67
Natron	0,42
Kalkerde	0,35
Thonerde	0,26
Kieselerde	0,23
Wasser	0,16
Phosphorsäure	Spur
Chlor	Spur
Summe	98,85.

Obiger Magnesit enthält sonach 96,85 pC. kohlensaure Bittererde.

III. *Analyse einer natürlichen ostindischen Soda.* — (Aus der ostindischen Rohwaarensammlung der Universität Erlangen. Nr. 271. Bengal. Nr. 93.) Dieselbe stellte ein graubraunes gröbliches, mit gröfseren Stücken untermengtes Pulver dar, welches sich etwas feucht anfühlte. Wasser nahm nur

einen Theil davon auf; die filtrirte wässerige Lösung war dunkelbraun gefärbt, jedoch klar, trübte sich aber bei längerem Auswaschen des Rückstandes.

Die von Hrn. L. Pfeiffer ausgeführte nähere Untersuchung ergab folgende Resultate : Durch die qualitative Prüfung wurden im wässerigen Auszuge nachgewiesen : Kali, Natron, Spuren von Kalk und Bittererde, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor; die durch Wasser erschöpfte Masse gab an Salzsäure ab : geringe Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia und Schwefelsäure; das in Wasser und Salzsäure Unlösliche bestand aus Sand, Kieselerde und organischer humusartiger Substanz. Wasser nahm aus der rohen Soda 44,03 pC. ihres Gewichtes auf.

Zur quantitativen Analyse wurde die lufttrockene Soda benutzt.

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 120° C. im Luftbade bestimmt, und dann durch Glühen im Glasrohr und Auffangen des gebildeten Wassers im Chlorcalciumrohr controlirt. Kieselerde und Sand wurden auf die gewöhnliche Weise collectiv bestimmt, im Filtrat Thonerde und Eisen durch Ammoniak niedergeschlagen und durch Kali getrennt. Im Filtrat wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, und die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt. Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine eigene Parthie verwendet, und die von Sand und Kieselerde getrennte salzsaure Lösung mit Oxalsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und Phosphorsäure versetzt. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Verjagung des freien Ammoniaks verdampft, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Ueberschufs des Bleis durch kohlensaures und caustisches Ammoniak entfernt, das Filtrat unter Salmiakzusatz verdampft, die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen verjagt, und die Alkalien als Chlormetalle

gewogen und auf die bekannte Weise getrennt. Die Kohlensäure wurde im Will-Fresenius'schen Apparate bestimmt. Zur Bestimmung dès Chlors und der Schwefelsäure wurde eine gewogene Parthie mit Salpetersäure behandelt, und in einem Theil der Lösung die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt, in einem andern das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

In 100 Theilen lufttrockener Soda wurden auf diese Weise gefunden :

Kieselerde und Sand	34,65
Eisenoxyd	1,08
Thonerde	0,26
Kalkerde	0,16
Bittererde	0,30
Natron	22,59
Kali	2,65
Kohlensäure . . .	16,00
Schwefelsäure . .	4,01
Chlor	0,79
Wasser	17,59
Summe	100,08.

Aus diesen Daten berechnet sich, wenn man die Schwefelsäure an Kalk, Kali und Natron bindet und das Chlor als Chlornatrium berechnet, der Gehalt an kohlensaurem Natron zu 35,31 pC.

IV. *Analyse des Osteoliths (Phosphorits) von Amberg.* — Nicht allein das Vorkommen des Phosphorits im Jurakalk des Erzberges bei Amberg ist seit langer Zeit bekannt, sondern es ist derselbe bereits früher der Analyse unterworfen worden. Meinem Collegen Th. Martius, der mir einige Stücke des Minerals zur Disposition stellte, lag daran, behufs der technischen Verwerthung desselben seinen Gehalt an phosphorsaurem Kalk zu kennen, und diefs gab die nächste Ver-

anlassung zur nachstehenden Analyse, die von Hrn. Ernst Schröder ausgeführt wurde. Das Material besitzt eine schön weifse Farbe und ist nur an einzelnen Stellen rothbraun und gelbbraun gefleckt. Seine Härte ist sehr gering, es ist leicht zu einem feinen, schön weifsen, sich kreidig anfühlendem Pulver zerreiblich. Es besitzt ein sehr feinkörniges Gefüge, hängt stark an der Zunge, und riecht befeuchtet wie Thon. Sein spec. Gewicht wurde = 2,89 gefunden.

Durch die qualitative Analyse wurden als Bestandtheile ermittelt : Kalk, Eisenoxyd, Bittererde, Kali, Natron, Kieselerde, Kohlensäure, Phosphorsäure, Wasser. Vor dem Löthrohr zeigte das Mineral alle Eigenschaften des phosphorsauren Kalks. In Salzsäure löste sich sein Pulver unter geringem Aufbrausen mit Leichtigkeit, unter Abscheidung einer geringen Menge Kieselerde. Die quantitative Analyse wurde nach folgender Methode ausgeführt : Nachdem die Kieselerde auf die gewöhnliche Weise bestimmt war, wurde die salzsaure Auflösung verdampft, mit Wasser verdünnt, ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt, und der Kalk durch Schwefelsäure gefällt. Nach 36stündigem Stehen wurde der schwefelsaure Kalk abfiltrirt, das Filtrat zur Vertreibung des Alkohols verdampft, und dann durch Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaure Thonerde gemeinschaftlich niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde ohne zu filtriren mit Essigsäure behandelt, und die sehr geringe Menge ungelöst bleibenden phosphorsauren Eisenoxyds abfiltrirt und als solches bestimmt. Aus dem Filtrate wurde die Bittererde durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und diese auf die bekannte Weise in pyrophosphorsaure Bittererde verwandelt. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt, Salmiak zugesetzt und durch schwefelsaure Magnesia die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-

Magnesia ausgefällt. Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine andere Parthie verwendet, und die von Will empfohlene Methode (siehe oben und Chem. Analyse. Zweite Aufl. S. 249) eingeschlagen; Kali und Natron wurden auf die gewöhnliche Weise getrennt.

Der Wassergehalt wurde durch Glühen des Minerals im Verbrennungsrohr und Absorption des gebildeten Wassers durch ein angefügtes Chlorcalciumrohr bestimmt, die Kohlensäure auf die gewöhnliche Weise im Will-Fresenius'schen Apparate.

In 100 Theilen des Osteoliths waren enthalten :

Kalkerde	48,16
Phosphorsäure	42,00
Kieselerde	4,97
Eisenoxyd	1,56
Bittererde	0,75
Kali	0,04
Natron	0,02
Kohlensäure	2,21
Wasser	1,31
Summe	101,02.

Die Zusammensetzung des vorstehenden Osteoliths zeigt auffallende Uebereinstimmung mit jenem im Dolerit der Wetterau vorkommenden und unter Bromeis' Leitung analysirtem Osteolithe *); wie dieser ist er durch Abwesenheit des Chlors und Fluors ausgezeichnet. Der Gehalt an phosphorsaurem Kalk beträgt 89,43 pC. nach der Formel : 3 CaO, PO_5 berechnet.

V. *Analyse eines Rippenknochens einer an Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen Kuh.* — Durch Herrn Dr. Kreutzer erhielt ich ein Stück einer gebrochenen Rippe

---

*) Diese Annalen LXXIX, 1.

und ein Stück eines abgebrochenen äufseren Darmbeinwinkels. Die von Herrn Ernst Schröder nach der Methode von Heintz (vergl. meine Anleit. zur zoochem. Analyse, S. 333) ausgeführte Analyse ergab Resultate, die sehr bemerkenswerth sind.

Herr Ernst Schröder fand in 100 Theilen des Rippenknochens :

Kohlensauren Kalk	6,15
Phosphorsaure Bittererde	0,13
Phosphorsauren Kalk	32,10
Fluorcalcium	—
Knorpelsubstanz	61,62
	100,00.

Vergleicht man mit dem Resultate der Analyse dieser Knochen die Zusammensetzung normaler, so ergiebt sich bei ungefähr normalem Gehalte an kohlensaurem Kalk, oder wenigstens einer wenig erheblichen Verminderung desselben, eine aufserordentliche Abnahme der phosphorsauren Bittererde, vorzüglich aber eine Verminderung des phosphorsauren Kalks um das Doppelte, und dadurch bedingt ein geradezu umgekehrtes Verhältnifs der organischen Substanz der Knochen zur anorganischen. Diese Thatsache, so plausibel sie auch von vorne herein erscheinen mufs, ist vorzugsweise defshalb bemerkenswerth, weil v. Bibra in seinem ausgezeichneten Werke über die Knochen *) in einem ebenfalls beobachteten Falle von Knochenbrüchigkeit eine so geringe Differenz zwischen dem Verhältnifs der Knorpelsubstanz zur anorganischen fand, dafs sich in diesem Falle der pathologische Procefs aus dem Mangel an Phosphaten durchaus nicht erklären liefs. Es scheinen hier offenbar von den Aerzten verschiedene Processe zusammengeworfen zu werden.

*) v. Bibra, chem. Unters. über die Knochen und Zähne etc. S. 294.

VI. *Analyse einer Legirung.* — Dieselbe findet zu Walzen in Fabriken Anwendung. Nach der von Herrn Fr. J. Reindel vorgenommenen Analyse enthalten 100 Theile derselben :

Zinn	15,78
Kupfer	5,61
Zink	78,24
	99,63.

Chemische Untersuchung der Max-Marienquelle in der Langenau bei Geroldsgrün in Oberfranken;

von *Demselben.*

Die Langenauer Mineralquelle ist schon seit langer Zeit bekannt und in ärztlichem Gebrauche, doch ist eine Analyse davon nicht bekannt geworden. Ueberhaupt fängt man erst seit einigen Jahren an, ihr gröfsere Aufmerksamkeit zu schenken, die sie dem Resultate der nachstehenden, im Auftrage der Königl. Regierung von Oberfranken ausgeführten Analyse zufolge allerdings auch verdient.

A. *Physikalische Verhältnisse.*

Die Max-Marienquelle zeigte am 16. August 1852, Nachmittags 3¼ Uhr, bei einer Lufttemperatur von 12,75° R. = 15,93° C., eine Temperatur von 6,75° R. = 8,43° C. Das Wasser derselben, durch ein weifses Trinkglas gesehen, erschien vollkommen klar. Es perlte stark, war vollkommen geruchlos, und besafs einen erfrischenden, prickelnden, etwas eisenhaften Geschmack. Lackmuspapier wurde davon merklich geröthet, die Röthung verschwand beim Liegen an der Luft

vollständig. Curcumapapier wurde nach einigem Liegen an der Luft davon gebräunt.

Aus der in Holz gefafsten Quelle steigen beständig und reichlich Gasblasen auf. In den Ausflufsröhren und am Grunde des Quellenbassins bilden sich nicht sehr bedeutende braungelbe ocherige Absätze, und auf Flaschen gefüllt setzt das Wasser nach einiger Zeit einen sehr unbedeutenden, flockigen, gelblichen Niederschlag ab.

Eine Flasche, welche 304,131 Grm. destillirtes Wasser bei einer Temperatur von 11,8° R. fafste, fafste bei derselben Temperatur vom Wasser der Max-Marienquelle 304,645 Grm. $\frac{304,645}{304,131}$ = 1,00169. Das spec. Gewicht der Quelle bei 11,8° R. = 14,7° C. ist sonach 1,00169, sonach bei 8,4° C. der Quellentemperatur = 1,0023, die Correction für die Ausdehnung des Glases unberücksichtigt gelassen.

B. *Qualitative chemische Analyse.*

Wird das Wasser der Max-Marienquelle zum Sieden erhitzt, so erfolgt unter lebhafter Gasentwicklung die Bildung eines gelblichen Niederschlags; das davon abfiltrirte Wasser, stark concentrirt, besitzt deutlich alkalische Reaction und braust mit Säuren.

Die qualitative Untersuchung des beim Kochen sich bildenden Niederschlags ergab als Bestandtheile desselben: Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Kieselerde. Das nach längerem Kochen im Wasser gelöst Bleibende bestand aus Kali, Natron, einer Spur Bittererde, Kieselerde, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor. In den ocherigen Absätzen wurden sogenannte schwere Metalloxyde vergeblich gesucht, dagegen eine Spur Mangan, Thonerde und Phosphorsäure neben gröfseren Mengen Eisenoxyd, Kalk, Bittererde, Kohlensäure und Kieselerde gefunden. An Weingeist

gaben die ocherigen Absätze eine höchst geringe Spur harzigen Extractivstoffes ab, und an kochendes Kali Quellsäure, während Quellsatzsäure vergeblich gesucht wurde. Im Verdampfungsrückstande von 35 Maafs bayr. Mineralwasser wurden Jod und Brom vergeblich gesucht, dagegen Lithion in wägbarer Menge und Ammoniak nachgewiesen.

Das aus dem Wasser sich entwickelnde Gas wurde von Kalilauge zum gröfsten Theile absorbirt. Die Menge der indifferenten, durch Kalilauge nicht absorbirten Gase betrug auf 1 Pfund = 32 CZ. Mineralwasser : 1,3 CZ. Sie bestanden aus Sauerstoff und Stickstoff, und zwar betrug der Sauerstoff 20,1 pC. des Volumens. Das von Kali nicht Absorbirte war sonach atmosphärische Luft, das Absorbirte bestand ausschliefslich aus Kohlensäure.

C. *Quantitative chemische Analyse.*

10,000 Grm. Mineralwasser enthalten :

a. Fixe Bestandtheile :

Schwefelsaures Kali . . .	0,1609	Grm.
Chlorkalium	0,1656	„
Chlornatrium	0,4716	„
Kohlensaures Natron . . .	0,5228	„
Kohlensaures Lithion . . .	0,0138	„
Kohlensaure Kalkerde . .	9,8291	„
Kohlensaure Bittererde . .	1,4254	„
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,2312	„
Kieselerde	0,8917	„
Summe der fixen Bestandtheile .	13,7121	„

b. Flüchtige Bestandtheile :

Sogenannte freie Kohlensäure	23,9176	„
124,5 Vol. auf 100 Vol. Wasser bei 8,4° und 0,76 B. St.		
Summe aller Bestandtheile .	37,6297	„
Wirkliche freie Kohlensäure .	18,5332	„

96,5 Vol. auf 100 Vol. Wasser bei 8,4° und 0,76 B. St.

In 1 Pfund = 16 Unzen = 7680 Gran sind enthalten:

a. Fixe Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali . . .	0,1235	Gran
Chlorkalium	0,1272	„
Chlornatrium	0,3622	„
Kohlensaures Natron . .	0,4015	„
Kohlensaures Lithion . .	0,0106	„
Kohlensaure Kalkerde . .	7,5487	„
Kohlensaure Bittererde . .	1,0947	„
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,1815	„
Kieselerde	0,6878	„
Summe d. fixen Bestandtheile	10,5377	„

b. Flüchtige Bestandtheile:

Sogenannte freie Kohlensäure	18,3687	„ = 39 CZ. in 32 CZ. Wasser
Summe aller Bestandtheile	28,9064	„
Wirkliche freie Kohlensäure	14,2335	„

30,9 CZ. in 32 CZ. Wasser.

Ein bei der Max-Marienquelle besonders hervorzuhebender Umstand ist ihre Beständigkeit in wohl verschlossenen Flaschen. In der That hatte ich Flaschen davon Monate lang in meinem Laboratorium stehen, und der in dieser Zeit gebildete Absatz war kaum wägbar. Für die Versendung des Wassers ist diese Eigenthümlichkeit jedenfalls von hohem Werthe. Ob sie abhängig ist von dem Gehalte an Quellsäure, welche, wie Berzelius angab, die Abscheidung des Eisens verhindern soll, mag dahingestellt bleiben. Eine andere Beobachtung dürfte ebenfalls erwähnenswerth seyn. Der aus der Max-Marienquelle durch Kochen erzeugte Niederschlag enthält den gröfsten Theil der im Wasser vorhandenen Kieselerde.

Chemische Untersuchung der Tornesiquelle zu Steben in Oberfranken;

von *Demselben.*

Nachdem ich bereits vor drei Jahren die Trinkquelle zu Steben einer genauern chemischen Untersuchung unterworfen hatte*), erhielt ich im vorigen Jahre von Seite der Königl. Regierung von Oberfranken den Auftrag, auch die übrigen daselbst befindlichen Quellen zu untersuchen. In Steben selbst befinden sich fünf Quellen, von denen vier gefafst sind. Nur drei davon stellen reine Untersuchungsobjecte dar: die Trinkquelle, die Tornesiquelle und eine dritte ungenannte, unmittelbar an die Trinkquelle anstofsende, in die vierte mündet der Abflufs der übrigen. Ueber die Terrainverhältnisse der Gegend habe ich das Nöthige bereits in meiner die Analyse der Trinkquelle enthaltenden Abhandlung angegeben.

A. *Physikalische Verhältnisse.*

Am 15. August 1852 9½ Uhr Morgens zeigte die Tornesiquelle bei einer Lufttemperatur von 9,25° R. = 11,5° C., eine Temperatur von 8° R. = 10° C. Die Oberfläche des Wassers im Quellenbassin ist mit einem irisirenden Häutchen überzogen. Durch ein weifses Trinkglas gesehen, erscheint es opalisirend, es perlt schwach, und zeigt, anfangs geruchlos, nach einigem Schütteln einen schwachen, jedoch unverkennbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff; sein Geschmack ist ausgesprochen dintenhaft. Lackmuspapier wird davon schwach geröthet, die Röthung verschwindet beim Liegen an der Luft; Curcumapapier, damit befeuchtet, wird nach einigem Liegen an der Luft schwach gebräunt.

---

*) Diese Ann. LXXIX, 50.

Die Kohlensäureentwicklung der Quelle ist mit der der Trinkquelle auf etwa gleicher Höhe, und so wie letztere setzt die Tornesiquelle reichliche rothbraune Ocher ab. Auch in wohl verschlossenen Flaschen bilden sich bald Absätze.

Eine Flasche, welche 304,18 Grm. destillirtes Wasser von 8° R. fafste, fafste vom Mineralwasser derselben Temperatur 304,45 Grm.

$$\frac{304,45}{304,18} = 1,00088.$$

Das specifische Gewicht der Tornesiquelle bei 8° R., der Quellentemperatur, ist sonach 1,00088, die Correction für die Ausdehnung des Glases unberücksichtigt gelassen.

B. *Qualitative chemische Analyse.*

Die qualitative Analyse wurde in derselben Weise, wie jene der Trinkquelle und wie jene der Max-Marienquelle ausgeführt.

Es wurden gefunden :

A. Gase : Kohlensäure, Spur Schwefelwasserstoff, Spur indifferenter, nicht weiter berücksichtigter Gase.

B. Fixe Bestandtheile in wägbarer Menge : Natron, Kali, Bittererde, Kalkerde, Eisenoxydul, Kieselerde, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure.

C. In unwägbarer Menge : Thonerde, Mangan, Ammoniak, Phosphorsäure, in Weingeist lösliche harzartige Materie, Quellsatzsäure. Quellsäure, Jod, Brom, Fluor, Lithion und schwere Metalloxyde wurden vergeblich gesucht. Dafs letztere nicht gefunden, liegt möglicherweise daran, dafs die mir zur Disposition gestellte Menge des Ochers zu gering war. Da sich die Tornesiquelle in ihrer Zusammensetzung so sehr ähnlich der Trinkquelle verhält, so dürfte diefs wohl auch in Bezug auf schwere Metalloxyde der Fall seyn,

zu deren Nachweis im Ocher der Trinkquelle von diesem 2¼ Pfund nöthig waren, eine Menge, die mir von der Tornesiquelle bei Weitem nicht zu Gebot stand.

C. *Quantitative chemische Analyse.*

10,000 Grm. enthalten :

a. Fixe Bestandtheile :

Schwefelsaures Kali . . .	0,1251	Grm.
Schwefelsaures Natron . .	0,0046	„
Chlornatrium	0,0709	„
Kohlensaures Natron . . .	0,4137	„
Kohlensaure Kalkerde . . .	2,4725	„
Kohlensaure Bittererde . .	0,6623	„
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,4372	„
Kieselerde	0,4644	„
Organische Substanz . . .	0,2958	„
Summe der fixen Bestandtheile	4,9465	„

b. Flüchtige Bestandtheile :

Sogenannte freie Kohlensäure	19,0528	„
99,8 Vol. in 100 Vol. bei 10° C. und 0,76 B. St.		
Summe aller Bestandtheile	23,9993	„
Wirkliche freie Kohlensäure	17,2806	„

90,4 Vol. in 100 Vol. bei 10° C. und 0,76 B. St.

In 1 Pfund = 7680 Gran sind enthalten :

a. Fixe Bestandtheile :

Schwefelsaures Kali . . .	0,0961	Gran
Schwefelsaures Natron . .	0,0035	„
Chlornatrium	0,0544	„
Kohlensaures Natron . . .	0,3177	„
Kohlensaure Kalkerde . .	1,8989	„
Kohlensaure Bittererde . .	0,5086	„
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,3357	„
Kieselerde	0,3566	„
Organische Substanz . . .	0,2272	„
Summe der fixen Bestandtheile	3,7987	„

Uebertrag, Summe d. fixen Bestandth. 3,7987 Gran

b. Flüchtige Bestandtheile:

Sogenannte freie Kohlensäure 14,6325 „ = 31 CZ.

Summe aller Bestandtheile 18,4312 „

Wirkliche freie Kohlensäure 13,2715 „ = 28,9 CZ. bei 10° C. und 0,76 B. St.

Diesem Ergebnisse zufolge besitzt die Tornesiquelle eine der der Trinkquelle sehr ähnliche Zusammensetzung bei einem etwas gröfseren Gasgehalte.

Die unmittelbar neben der Trinkquelle befindliche ungenannte Quelle ist in ihrer Zusammensetzung der Trinkquelle vollkommen gleich, und zwar ebensowohl in Bezug auf fixe Bestandtheile, als auch auf den Gasgehalt.

Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulnifs und Gährung;

von *H. Schröder* und Dr. *Th. von Dusch*.

§. 1. Im Jahre 1837 hat Dr. Th. Schwann in Berlin eine Reihe von Versuchen mitgetheilt *), aus welchen hervorgeht, dafs eine frisch abgekochte Infusion von Muskelfleisch nicht in Fäulnifs übergeht, und dafs Weingährung in einer frisch abgekochten, vorher gährungsfähigen Flüssigkeit nicht eintritt, wenn man nur solche Luft hinzutreten läfst, welche vorher ausgeglüht worden ist. Es ist durch diese Versuche festgestellt worden, dafs bei der Weingährung, bei der Fäulnifs von Muskelfleischinfusion, und ebenso bei der

*) Pogg. Ann. XLI, 184 u. f.

Schimmel- und Infusorienbildung nicht der Sauerstoff, wenigstens nicht allein der Sauerstoff der Luft es ist, welcher dieselben veranlafst, sondern ein in der atmosphärischen Luft enthaltener, durch Hitze zerstörbarer Stoff.

Schwann hält es für wahrscheinlich, dafs Gährung und Fäulnifs durch von der Luft zugeführte mikroscopische Keime von Gährungspilzen und Infusorien eingeleitet werden, welche dann auf Kosten der gährenden oder respective faulenden Substanz fortwachsen und sich vermehren, und so den einmal begonnenen Procefs unterhalten. Diese in der frischen Luft enthaltenen Keime werden aber durch Ausglühen der Luft zerstört.

Aehnliche Versuche mit ähnlichem Erfolge, wie Schwann, haben Ure *) und Helmholtz **) ausgeführt.

§. 2. Andererseits hat schon Rigaud de l'Isle ***) aus seinen Studien der miasmatischen Einflüsse der Pontinischen Sümpfe das Resultat gezogen, dafs ein zwischenliegender Wald gegen diese schädlichen Einflüsse schützt, und Becquerel †) sagt wörtlich :

„Une forêt interposée sur le passage d'un courant d'air humide, chargé de miasmes pestilentiels, préserve quelquefois de ses effets tout ce qui est derrière elle, tandis que la partie découverte est exposée aux maladies. Les arbres tamisent donc l'air infecté et l'épurent en lui enlevant ses miasmes."

Endlich hat Löwel im vorigen Jahre eine Reihe merkwürdiger Versuche über die Krystallisation einer übersättigten Lösung von schwefelsaurem Natron mitgetheilt, und unter anderem nachgewiesen, dafs eine solche Lösung, welche,

---

*) Journ. f. pract. Chemie XIX, 186.

**) Ebendaselbst XXXI, 429.

***) Bibl. univers. Vol. XIII.

†) Compt. rend. hebd. XXXVI, 12.

wenn sie mit frischer atmosphärischer Luft in Berührung tritt, fast augenblicklich krystallisirt, gegen diesen Einfluſs der Luft geschützt ist, wenn die Luft vorher durch eine Schicht Baumwolle filtrirt worden ist.

§. 3. Im Vorstehenden sind unseres Wissens alle wesentlichen, über Gährung und Fäulniſs sowohl als über Filtration der Luft bekannten Thatsachen erwähnt, deren Zusammenhang Einen von uns im Januar 1853 auf die Vermuthung führen konnte, daſs eine frisch abgekochte organische Substanz in gehörig *filtrirter* Luft gegen den Eintritt der Fäulniſs oder Gährung geschützt seyn würde.

Um diese Vermuthung auf die Probe zu stellen, haben wir die nachfolgenden Versuche ausgeführt.

§. 4. Wir wählten als Filtrationsmittel zunächst Baumwolle, weil von ihr bekannt ist, daſs sie ansteckende Krankheitsmiasmen auf ihrer Oberfläche zurückzuhalten und weithin zu verschleppen geeignet ist.

Den Luftfiltrationsapparat richteten wir in folgender Weise ein:

Ein Glaskolben, welcher zur Aufnahme der Probesubstanz (Fleischinfusion, Gährungsflüssigkeit u. s. w.) bestimmt war, wurde mit einem in heiſsem Wachs getränkten, vollkommen luftdicht schlieſsenden Korke versehen, durch welchen zwei unter einem rechten Winkel gebogene, ebenfalls luftdicht schlieſsende Glasröhren gingen, eine Zuleitungsröhre und eine Saugröhre. Die Zuleitungsröhre wurde mittelst eines kurzen Schlauches von vulkanisirtem Caoutschouk mit einer kurzen Glasröhre verbunden, welche luftdicht durch den ebenso schlieſsenden, mit Wachs getränkten Kork eines weiteren Glasrohres von etwa einem Zoll Durchmesser und 20 Zoll Länge hindurchging. Dieses weitere Rohr war lose mit Baumwolle gefüllt, welche vorher einige Zeit im Wasserbade erwärmt worden war. Das andere Ende dieser weiteren, mit

Baumwolle gefüllten Glasröhre, der Filtrationsröhre, war ebenfalls mit einem in Wachs getränkten Korke luftdicht verschlossen, durch welchen gleichfalls eine enge, kurze und offene Glasröhre eingeführt war, welche wir die offene Röhre nennen wollen.

Das zweite, unter einem rechten Winkel gebogene Glasrohr des Kolbens, das Saugrohr, welches im Kolben fast bis auf das Niveau der Probesubstanz hinabreichte, wurde mittelst eines vulkanisirten Caoutschoukrohres mit dem oberen seitlichen, mit einem Hahne versehenen Ausflufsrohre eines gewöhnlichen Gasometers luftdicht in Verbindung gesetzt; der Gasometer mit Wasser gefüllt, und nach Oeffnung des unteren, schief einmündenden Kupferrohres, welches gewöhnlich zur Aufnahme der Entwicklungsröhren bestimmt ist, der Hahn geöffnet, welcher die Verbindung des Saugrohres mit dem Gasometer abschlofs. Der Gasometer wirkte nun als Aspirator; indem Wasser unten ausflofs, wurde Luft durch das Filtrationsrohr in den Kolben mit der Probesubstanz nachgesaugt. Schlofs man die „offene Glasröhre" am freien Ende der Filtrationsröhre mit der Zunge, so mufste in kurzer Zeit der Ausflufs des Wassers aufhören, wenn alle Verbindungen luftdicht hergestellt waren, und wir waren sonach überzeugt, dafs keine Luft in den Kolben gelangen konnte, welche nicht vorher durch die Baumwolle des Filtrationsrohres gegangen war.

Bei allen Versuchen wurde nun, wie folgt, verfahren.

Nachdem alle Verbindungen auf die angegebene Weise hergestellt waren, wurde der Hahn des Aspirators geschlossen, und die in dem Kolben befindliche Probesubstanz (Fleischbrühe mit Fleisch, Malzwürze u. s. w.) bis zum Kochen erhitzt, und so lange im Kochen erhalten, bis alle Verbindungsröhren bis an die Baumwolle im Filtrationsrohre hin heifs geworden waren; dann nach einiger Zeit der Hahn des Aspirators geöffnet,

und wiederholt wie oben geprüft, ob alle Verbindungen luftdicht waren, und wenn nöthig, mit etwas geschmolzenem Wachs an den Verbindungsstellen nachgeholfen. Hierauf wurde der Hahn des Aspirators so regulirt, dafs das Wasser tropfenweise ausflofs, und also die Luft langsam nachgesaugt wurde. Der Aspirator, einen Cubikfufs Wasser fassend, wurde täglich zweimal, Morgens und Abends, nach vorherigem Schliefsen des Hahns des Saugrohrs, nachgefüllt, und dann wieder in Gang gesetzt. Der Apparat war in dem Laboratorium des Einen von uns aufgestellt, in welchem ein Destillationsapparat mit Wasserbad und Sandbad den gröfsten Theil des Tages über geheitzt wurde.

§. 5. Am 9. Februar 1853 wurde der erste Versuch begonnen, und in der oben angegebenen Weise Fleisch mit etwas Wasser in dem Kolben angesetzt. Gleichzeitig wurde in einem zweiten Controlkolben Fleisch mit Wasser ebenfalls abgekocht, und offen neben den Filtrationsapparat hingestellt.

Das Fleisch und die Fleischbrühe in dem offenen Probekolben fing schon in der zweiten Woche an, einen unerträglichen Fäulnifsgeruch zu entwickeln, und mufste defshalb aus dem Laboratorium entfernt werden.

Am 6. März öffneten wir den ersten Kolben, durch welchen während dieser ganzen Zeit, also während 23 Tagen und Nächten filtrirte Luft hindurchgesaugt worden war. Das Aussehen seines Inhalts war völlig unverändert; es zeigte sich keine Spur von Geruch, beim Erwärmen aber der reine und characteristische Geruch frischer ungewürzter warmer Fleischbrühe.

§. 6. Ein wiederholter Versuch wurde bei wärmerer Jahreszeit am 20. April begonnen.

a) Wir setzten ebenso, wie im §. 4 beschrieben ist, Fleisch mit etwas Wasser an. Die Behandlung war die

gleiche, wie im §. 5, nur wurde der Aspirator täglich nur Morgens gefüllt, und Abends der Saughahn geschlossen, und das Caoutschoukverbindungsrohr desselben mit einem Quetschhahn zugeklemmt.

b) Daneben stellten wir einen offenen Probekolben mit frisch abgekochtem Fleisch in Wasser.

c) Ein Kolben mit ebenso behandeltem Fleisch wurde mit einem in Wachs getränkten Kork versehen, durch welchen eine etwa einen Schuh lange und etwa eine Linie im Durchmesser haltende offene Glasröhre eingefügt war, um den Zutritt der frischen Luft zu verzögern.

d) In einem vierten Kolben wurde Fleisch mit Wasser abgekocht und noch heifs mit einem losen Baumwollenpfropf versehen, über welchen ein gröfserer Baumwollenwulst übergestülpt und an den Hals des Kolbens mit Seidenschnur befestigt wurde. In diesen letzten Kolben mufste schon während der Abkühlung frische Luft durch die Baumwolle nachfiltriren.

Das Fleisch in dem offenen Probekolben unter b) ging schon in der zweiten Woche in stinkende Fäulnifs über und mufste aus dem Laboratorium entfernt werden.

Auf der Fleischbrühe in dem Kolben mit engem Glasrohre unter c) wurden nach 9 Tagen kräftig wuchernde Schimmelbildungen wahrgenommen. Nach 19 Tagen geöffnet stiefs es nur mulstrigen Schimmelgeruch aus, nicht den Geruch faulen Fleisches.

Die beiden Kolben unter a) und d), in welche nur filtrirte Luft gelangen konnte, wurden am 14. Mai, also nach 24 Tagen, geöffnet. Sie liefsen weder Schimmelbildung, noch sonst eine auffallende Veränderung der Substanz erkennen; nur schien uns das Fleisch an einzelnen Stellen ein weifslicheres Aussehen bekommen zu haben, wenigstens war uns dasselbe von Anfang nicht aufgefallen.

Beim Oeffnen zeigte sich die Substanz beider Kolben ohne Geruch; sie entwickelte beim Erwärmen den unveränderten Geruch frischer Fleischbrühe und hatte ebenso den unveränderten Geschmack frischer ungesalzener Fleischbrühe. Sie reagirte, wie frische Fleischbrühe, schwach sauer. Das Destillat eines Theiles derselben war vollkommen neutral.

Durch diese Versuche ist daher festgestellt, *dafs mit Wasser frisch abgekochtes Fleisch nicht fault*, *und dafs frisch gekochte Fleischbrühe während mehrerer Wochen völlig unverändert bleibt*, *wenn nur solche Luft Zutritt hat*, *welche vorher durch Baumwolle filtrirt worden ist.*

§. 7. Am 14. Mai bezogen wir aus der hiesigen Essigsiederei von Grohe frisch gekochte süfse Malzwürze, mit etwas Hopfen versetzt. Sie roch und sah aus wie Bierwürze, schmeckte süfs, und reagirte nur sehr schwach sauer. Diese Würze wurde mit dem Luftfiltrationsapparate verbunden, und 23 Tage lang behandelt, wie unter §. 4 beschrieben ist. In den letzten 8 Tagen wurde überdiefs täglich ein Cubikfufs Luft in raschem Strome durchgesaugt, so dafs der durch das Zuleitungsrohr eintretende Luftstrom durch seinen Stofs eine sichtbare Vertiefung in der Oberfläche der Flüssigkeit erzeugte. Ein offener Probekolben mit ebenfalls frisch gekochter Würze wurde gleichzeitig daneben aufgestellt. Schon nach acht Tagen hatte in dem offenen Kolben Schimmelbildung begonnen; die Flüssigkeit desselben trübte sich gleichzeitig, während diejenige, welche nur mit filtrirter Luft in Berührung kam, vollkommen klar und schimmelfrei blieb.

Am 6. Juni, also nach 23 Tagen, öffneten wir den Kolben. Die Flüssigkeit war wie von Anfang vollkommen klar, entwickelte beim Erwärmen den unveränderten Würzegeruch, war von süfsem, unverändertem Geschmack, und von schwach saurer Reaction, wie vor dem Versuche.

Mit der Steinheil'schen Bierprobe untersucht ergab sie an Alkoholgehalt 0 pC., an Malzextract 7,9 pC. Wir hatten versäumt, die gleiche Bestimmung mit der Steinheil'schen Bierprobe vorher zu machen. Wir konnten daher nur eine neu beigeholte Probe frischer Malzwürze aus der nämlichen Essigsiederei damit vergleichen. Diese ergab mit der Steinheil'schen Probe an Alkoholgehalt 0 pC., an Malzextract 7,7 pC.; also mit Rücksicht auf eine stattgehabte geringe Verdunstung der ersteren Flüssigkeit während der Dauer des Versuchs wohl ganz denselben Werth.

Durch diesen Versuch glauben wir festgestellt zu haben, *dafs wenigstens bei der im Mai und Juni d. J. beobachteten Temperatur eine süfse gährungsfähige Malzwürze durch Wochen völlig unverändert bleibt, wenn nur solche Luft Zutritt hat, welche vorher durch Baumwolle filtrirt worden ist.*

§. 8. Mit der neu beigeholten, oben beschriebenen Würze begannen wir am 6. Juni einen wiederholten Versuch. Wir wollten zur weiteren, wenn auch vielleicht kaum nöthigen Controle, prüfen, ob bei Entfernung der Baumwolle aus dem Filtrationsrohre bei sonst ganz gleicher Behandlung der Flüssigkeit wie in §. 4 dieselbe in der That, wie zu erwarten war, *nicht* unverändert bleiben würde. Ein offener Probekolben ward wieder daneben aufgestellt.

In diesem begann die Schimmelbildung schon in der ersten Woche; in dem mit dem Aspirator verbundenen Kolben trat die Schimmelbildung erst am 12. Tage ein. Sie begann mit einem fortwuchernden Schimmelpunkte genau an der Stelle, an welcher an der Oberfläche der Flüssigkeit der Stofs der Luft des Saugrohrs sichtbar gemacht werden konnte. Ebenso trat in beiden Kolben Trübung ein. Es war also in der That in der Filtration der Luft durch die Baumwolle der Schutz gegen jene Veränderungen zu erkennen.

§. 9. Es war uns zunächst von Interesse, zu erfahren, ob unter gleichen Umständen auch frisch abgekochte Milch unverändert bleiben würde, ob sie nicht gerinnen und nicht faulen würde. Aber alle Versuche, welche wir im Juni und Juli in dieser Weise mit Milch anstellten, gaben ein *negatives* Resultat. Das Gerinnen der Milch trat eben so schnell ein, wenn sie sich in filtrirter, als wenn sie sich an offener Luft befand; ebenso trat nach längerer Zeit auch der stinkende Geruch des faulenden Käsestoffs in allen Fällen, wie es uns schien, gleichzeitig wie in der an offener Luft stehenden Milch ein. Nur die Schimmelbildung auf ihrer Oberfläche war durch die Filtration der Luft vollkommen verhütet.

Dieser negative Erfolg erinnert an ähnliche negative Resultate in Bezug auf das Verhalten von Milch in nicht zu wenig, aber völlig abgeschlossener, vorher erhitzter Luft, welche Einer von uns in Gemeinschaft mit L. Gmelin im Jahre 1846 erhalten hat *).

Ebenso gaben uns alle Versuche mit purem, in einem Kolben im Wasserbade erhitztem Fleisch, welchem kein Wasser zugesetzt wurde, wenn der Kolben noch heifs wie §. 6 d mit einem Baumwollenpfropf verschlossen und mit einem dickeren Baumwollenwulst überbunden wurde, bisher nur *negative* Resultate. Das Fleisch wurde eben so schnell stinkend, als eben so behandeltes im offenen Kolben, oder in einem Kolben, der wie in §. 6 c verkorkt war, und nur durch ein enges langes Rohr mit der Luft communicirte. Der einzige Unterschied war, dafs die grünlichbraune Flüssigkeit, welche sich in den offenen Kolben um die faulenden Fleischstückchen sammelte, unter dem Mikroscope von Infusorien, und zwar von Monas Termo oder anderemale von Fibrio

*) L. Gmelin's Handbuch der Chemie. 4. Aufl. IV. Bd. S. 93.

lineola wimmelte, während in der ähnlichen Flüssigkeit des Fleisches, welches in filtrirter Luft faulte, Fibrio lineola bestimmt nicht auftrat, und selbst Monas Termo nicht mit Sicherheit zu erkennen war, andere Infusorien aber ebenfalls nicht vorkamen. Wir glauben jedoch, dafs bei all diesen Versuchen das Fleisch nicht hinreichend bis in seine inneren Theile erhitzt werden konnte, und dafs die Versuche daher in anderer Weise wiederholt werden müssen.

§. 10. Am 18. Juli, lediglich um die heifseste Jahreszeit zu einem wiederholten Versuche zu benutzen, wurde nochmals Fleisch mit Wasser abgekocht, und noch heifs mit Baumwolle wie im §. 6 d verkorkt und überbunden. Eine Probeflüssigkeit im offenen Kolben daneben entwickelte schon am 22. Juli den Fäulnifsgeruch, und liefs am 23. unter dem Mikroscope eine gröfsere Art von Infusorien erkennen, die wir nicht zu bestimmen vermochten. Es waren Blasen von der Gröfse der Hefepilzkügelchen, die sich fortwährend willkürlich bewegten, bald kugelig zusammenzogen, bald länglich streckten. Irgend eine weitere Organisation derselben konnte jedoch nicht bemerkt werden.

Auf der Fleischbrühe unter der Baumwolle zeigte sich hingegen am 23. Juli eine Art Fetthaut, welche die ganze Oberfläche bedeckte, und sich nach und nach verdickte; die Flüssigkeit bekam in der dritten Woche eine röthliche Farbe, und zeigte beim Oeffnen am 15. August den Geruch nach stinkendem Fett, dem sich jedoch beim Erwärmen der Geruch frischer Fleischbrühe beimischte.

Wir müssen diesen Versuch erwähnen, weil wir glauben, ihn nicht verschweigen zu dürfen, nicht weil wir glauben, dafs ihm ein besonderer Werth beizulegen ist; Schlüsse jedoch kann man der Natur dieser Versuche nach aus einem einzigen Versuche der Art nicht ziehen. Wir vermuthen, dafs wir das fragliche Fleisch nicht lange genug gekocht haben, da

wir das Kochen unmittelbar nach dem Aufwallen der Flüssigkeit unterbrachen, so dafs vielleicht nicht alles Serum im Inneren des Fleisches geronnen war. Möglich, dafs bei der sehr hohen Temperatur jener Tage ein Ranzigwerden des Fettes statt fand, welches auch bei längerem Kochen in gleicher Weise eingetreten seyn würde. Es mufs diefs späterer Entscheidung vorbehalten bleiben. Aber auch bei diesem Versuche und während der heifsesten Tage ist eine *Fäulnifs* der Fleischbrühe und des Fleisches in jenen 28 Tagen nicht eingetreten.

§. 11. Obwohl wir der Ansicht sind, dafs die vorstehenden Versuche ein ganz bestimmtes positives Resultat bereits ergeben haben, so sind sie doch noch lange nicht abgeschlossen.

Es scheint sich herauszustellen, dafs es freiwillige Zersetzungen organischer Substanzen giebt, wie das Faulen von Fleisch ohne Wasser und des Käsestoffs der Milch, ferner die Verwandlung des Milchzuckers in Milchsäure in der Milch, welche zu ihrem Beginne lediglich des Sauerstoffs der Luft bedürfen; und dafs es andere Gährungs- und Fäulnifserscheinungen giebt, welche mit jenen mit Unrecht in Eine Kategorie gestellt worden sind, wie die Gährung von Malzwürze und das Faulen von Fleisch unter Fleischbrühe, welche zu ihrem Beginne aufser dem Sauerstoffe auch noch jene unbekannten Beimischungen der atmosphärischen Luft erfordern, welche nach Schwann's Versuchen durch Erhitzen der Luft, nach unseren Versuchen durch Filtration derselben über Baumwolle, aus ihr entfernt werden können. Es wird die Aufgabe weiterer Versuche seyn, die verschiedenen, unter den allgemeinen Begriff der Gährung und Fäulnifs eingereihten Erscheinungen scharf in diese zwei Klassen zu sondern.

Wir werden in dieser Beziehung unser Augenmerk in Zukunft vorzugsweise auch auf gewisse einfache organische Verbindungen, z. B. reines Eiweifs, reinen Faserstoff, fettfreien Käsestoff u. s. w. zu richten haben.

§. 12. Als Filtrationsmittel haben wir bis jetzt nur Baumwolle angewendet. Es wird die Aufgabe weiterer Versuche seyn, auch eine Reihe anderer Substanzen als Filtrationsmittel zu erproben. Wir wollen als solche in erster Linie nennen : Kohle, Schwefelblei, Bimsstein, Glaspulver, Gyps u. s. w.

Es wird zu untersuchen seyn, ob gewisse Filtrationssubstanzen nicht die *Eine* Art von Gährungs- oder Fäulnifserscheinungen hemmen, die andere aber nicht zu hindern m Stande sind, und es werden sich vielleicht die Filtrationsmittel selbst hiernach in verschiedene Klassen bringen lassen.

Da hier der auf experimentellem Wege zu entscheidenden Fragen noch so viele übrig bleiben, so enthalten wir uns vorerst noch aller theoretischen Folgerungen aus unseren Versuchen.

Die Versuche, deren Ausführung wir uns noch vorgenommen haben, nehmen jedoch ihrer Natur nach eine so lange Zeit in Anspruch, dafs wir glauben, die positiven Resultate, welche bereits gewonnen sind, der Veröffentlichung nicht länger vorenthalten zu sollen.

Mannheim den 6. December 1853.

Ueber die getrockneten Kaffeeblätter von Sumatra, welche in jener Gegend als Surrogat für Thee und Kaffeebohnen benutzt werden;

von *J. Stenhouse.*

Ich erhielt neulich von meinem Freunde D. Hanbury eine Quantität getrockneter Kaffeeblätter von Sumatra. Die Probe hatte eine tief braune Farbe und bestand aus den Blättern des Kaffeebaumes, gemischt mit Bruchstücken der Stiele. Die Blätter waren in ziemlich roher Weise sehr stark geröstet worden, und hatten in Folge davon einen schwach brenzlichen Geruch angenommen. In dieser Beziehung gleichen sie sehr dem Paraguay-Thee, den Blättern und Zweigen von *Ilex paraguayensis*, welcher einem ähnlichen Verfahren unterworfen wird. Die Kaffeeblätter gaben bei Behandlung mit siedendem Wasser eine tief braune Infusion, welche in Geruch und Geschmack viele Aehnlichkeit mit einer Infusion einer Mischung von Kaffee und Thee hatte. Mit Zucker und Milch versetzt gab dieselbe ein ganz erträgliches Getränk ab, und da die gerösteten Kaffeeblätter zu etwas weniger als zwei Pence das Pfund eingeführt werden können, dürften die ärmeren Klassen wohl darin ein sehr nützliches Surrogat für Thee und Kaffee finden. Würde das Trocknen der Kaffeeblätter bei einer nicht so hoch gesteigerten Temperatur bewirkt, so würde meiner Ansicht nach der Geschmack des damit bereiteten Getränks angenehmer seyn.

Die Kaffeeblätter enthalten, wie sich wohl voraussehen liefs, die zwei characteristischen Bestandtheile der Kaffeebohnen, nämlich Theïn oder Caffeïn und Kaffeesäure. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Kaffeeblätter wesentlich

von Cichorien oder den an Stelle der letzteren gebrauchten Substanzen, wie geröstete Rüben verschiedener Art, in welchen gewöhnlichen Kaffeesurrogaten keine Spur von den genannten Bestandtheilen enthalten ist.

Das Theïn oder Caffeïn wurde aus den Kaffeeblättern in der gewöhnlichen Weise dargestellt. Der Farbstoff und andere Unreinigkeiten wurden erst durch einfach-essigsaures und dann durch basisch-essigsaures Bleioxyd ausgefällt; das erstere fällte einen dunkelbraunen, alle Kaffeesäure enthaltenden Niederschlag, und das letztere brachte eine geringe hellgelbe Fällung hervor. Das überschüssige Blei wurde dann aus der klaren Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelblei durch Filtriren getrennt, und aus dem hinlänglich concentrirten, in die Kälte gestellten Filtrat krystallisirte nach einigen Tagen das Theïn aus.

Die zuerst erhaltenen Theïnkrystalle waren bräunlich, aber nach starkem Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtem Umkrystallisiren wurden sie fast farblos erhalten.

I. 1000 Grains getrockneter Kaffeeblätter gaben in der eben beschriebenen Weise 12,5 Grains Theïn = 1,25 pC.

II. 1000 Grains Kaffeeblätter gaben bei einem folgenden Versuch 11,54 Grains Theïn = 1,15 pC.

Der Stickstoffgehalt der getrockneten Kaffeeblätter wurde nach Will's Methode bestimmt.

1,344 Grm. Substanz gab 0,2005 Platin = 2,118 pC. Stickstoff.

0,7775 Grm. gab 0,1185 Platin = 2,165 pC. Stickstoff.

Nun hat es sich — wie in einem von Th. Graham, Dugald Campbell und mir der englischen Regierung im December 1852 erstatteten Bericht über die Entdeckung der Verfälschungen des Kaffees näher nachgewiesen ist — als das Resultat zahlreicher Versuche herausgestellt, dafs

Kaffee 0,8 bis 1 pC. Theïn und Thee 2 pC. Theïn enthält. Und der Stickstoffgehalt der Kaffeebohnen beträgt 2¼ bis 3 pC.

Bei einem neuerdings angestellten Versuche erhielt ich aus 1000 Grains guten schwarzen Thees 21,3 Grains Theïn = 2,13 pC.

1000 Grains eines schwarzen Thees, welcher in den Pflanzungen der ostindischen Compagnie zu Kemaon am Himalaya gewachsen war, gaben 19,7 Grains Theïn = 1,97 pC.

0,4705 Grm. des letzteren Thees gaben 0,1175 Platin = 3,5 pC. Stickstoff.

Vor mehreren Jahren entdeckte ich die Existenz von Theïn in dem sogenannten Paraguaythee, den getrockneten Blättern und Zweigen von *Ilex paraguayensis*, aber ich bestimmte damals den Gehalt an diesem Bestandtheil nicht näher. Ich erhielt in neuerer Zeit aus 1000 Grains Paraguay-Thee 12,3 Grains Theïn = 1,23 pC., und in einem andern Versuch 11 Grains Theïn = 1,1 pC.

1,748 Grm. gaben 0,1865 Platin = 1,51 pC. Stickstoff.

1,031 Grm. gaben 0,123 Platin = 1,70 pC. Stickstoff.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs die getrockneten Kaffeeblätter etwas reicher an Theïn sind, als die Kaffeebohnen, und nahezu ebensoviel von diesem Bestandtheil enthalten, als Paraguay-Thee.

Ich bin überzeugt, dafs durch das starke Rösten der von mir untersuchten Kaffeeblätter dieselben einen Theil des darin enthaltenen Theïns verloren hatten, und ich glaube, dafs sie bei nur mäfsiger Wärme getrocknet 1¼ pC. Theïn enthalten würden. Das aus den Kaffeeblättern dargestellte Theïn wurde nicht analysirt; ich hielt diefs für unnöthig, da es alle die wohl bekannten Eigenschaften des gewöhnlichen Theïns besafs; es krystallisirte in feinen seideartigen Krystallen, die beim Erhitzen leicht sublimirten, und mit Salpetersäure digerirt

und vorsichtig zur Trockne abgedampft gab es bei Behandlung mit Ammoniak die characteristische rothe Färbung, die der unter gleichen Umständen durch Harnsäure gegebenen so sehr ähnlich ist.

Was den andern characteristischen Bestandtheil des Kaffees, die Kaffeesäure, betrifft, so enthält ihn das Blatt der Kaffeepflanze gleichfalls in gröfserer Menge, als die Beere. Kaffeesäure wird durch essigsaures Bleioxyd mit tief gelber Farbe niedergeschlagen, ist aber, wie es scheint, nicht krystallisirbar; wenigstens gelang es mir in zahlreichen Versuchen nicht, sie krystallisirt zu erhalten. Die Kaffeesäure fällt Leimlösung nicht, und ist somit nicht eine Art Gerbsäure, wie manchmal behauptet wurde. Die bemerkenswertheste Eigenschaft der Kaffeesäure ist die, auf welche in dem oben erwähnten Bericht über die Verfälschungen des Kaffees zuerst aufmerksam gemacht wurde. Es heifst hier : „Kaffeesäure scheint eine der Chinasäure analoge Säure zu seyn, denn sie giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd Chinon. Es läfst sich diefs beobachten, wenn man Kaffee mit Wasser und etwas Kalkhydrat kocht, das Decoct filtrirt und das Filtrat zu Syrupdicke eindampft, die syrupdicke Flüssigkeit dann in einer Retorte mit dem vierfachen Gewicht Manganhyperoxyd und 1 Theil Vitriolöl, das mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, mischt, wo durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die anderen Substanzen hinlänglich viel Wärme entwickelt wird, um den gröfseren Theil des Chinons überzudestilliren, und die Erhitzung mittelst einer Lampe erst gegen das Ende der Operation nöthig ist. Das Destillat besteht aus gelben Krystallen von Chinon, welche gewöhnlich den Hals und die Seiten der Retorte bekleiden, und einer hellgelben Flüssigkeit, die aus einer gesättigten wässerigen Lösung von Chinon nebst einer beträchtlichen Menge Ameisensäure besteht. Chinon läfst sich leicht durch seine Flüch-

tigkeit und seinen eigenthümlichen stechenden Geruch erkennen, welcher grofse Aehnlichkeit mit dem des Chlors hat. Die Lösung des Chinons giebt mit Ammoniak eine sepiaschwarze Färbung. Sie wird durch schweflige Säure entfärbt. Das schöne grüne Hydrochinon erhält man durch genaues Neutralisiren der Lösung des gelben Chinons mit schwefliger Säure, wobei ein Ueberschufs der letzteren sorgfältigst zu vermeiden ist.

„Die eigenthümliche Säure im Paraguay-Thee stimmt mit der Kaffeesäure, zu welcher sie ohne Zweifel in nahen Beziehungen steht, darin überein, dafs sie unter ähnlichen oxydirenden Einflüssen Chinon giebt; diefs ist auch der Fall mit der Säure der Blätter der gemeinen Stechpalme, *Ilex aquafolium*, und der anderen Pflanzen aus der Cinchona-Familie".

Werden die Kaffeeblätter mit einer grofsen Menge Wasser und einem schwachen Ueberschufs von Kalkmilch gekocht, die dunkelbraune, stark alkalische Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne eingedampft, und dann auf die oben angegebene Weise mit dem dreifachen Gewicht Manganhyperoxyd und dem einfachen Gewicht Schwefelsäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, behandelt, so erhält man eine viel gröfsere Menge Chinonkrystalle, als sich aus einem gleichen Gewicht Kaffeebohnen erhalten läfst. Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dafs die Kaffeeblätter reicher an Kaffeesäure sind, als die Kaffeebohnen.

Chinon läfst sich, wie ich gefunden habe, in kleiner Menge durch ein ähnliches Verfahren aus vielen unserer gemeinsten Pflanzen erhalten. So erhielt ich Spuren von Chinon aus den Blättern und Zweigen vom Hartriegel (*Ligustrum vulgare*), vom gemeinen Epheu (*Hedera helix*), von der aus der Türkei stammenden immergrünen Eiche der englischen Gärten (*Quercus Ilex*), der gemeinen Eiche (*Quercus robur*), der gemeinen kleinblättrigen Ulme (*Ulmus campestris*), der

Esche *(Fraxinus excelsior)*, und der zu den Leguminosen gehörenden *Cyclopia latifolia de Candolle* vom Cap der guten Hoffnung.

Aus einer grofsen Zahl Pflanzen, die ich untersuchte, konnte ich keine Spur Chinon erhalten. Diefs war unter andern der Fall mit *Laburnum cytisus*, Tabak, *Prunus spinosa*, der Schlehe, und vielen andern, welche alle aufzuzählen zu weitläufig seyn würde.

In Krystallen wurde das Chinon nur aus den Kaffeebohnen, den Kaffeeblättern, und aus der Stechpalme *(Ilex aquafolium)* erhalten. In allen andern Fällen liefs sich das Chinon nachweisen durch die tief gelbe Farbe des bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur übergegangenen Destillats, welches mit Ammoniak die für Chinonlösungen so characteristische dunkle humusähnliche Färbung gab. Chinon ist so leicht löslich in Wasser, dafs, wenn nicht beträchtliche Mengen desselben überdestillirt und besondere Vorsichtsmafsregeln angewendet werden, aus den Kaffeeblättern oder Bohnen und den Blättern der Stechpalme nur eine tiefgefärbte Lösung desselben erhalten wird. Der verhältnifsmäfsig geringe Gehalt an Chinon-gebender Substanz (oder, vielleicht richtiger, mehreren solchen Substanzen), der in solchen Pflanzen, wie der Hartriegel, die Eiche u. a. enthalten ist, dürfte wohl allein die Ursache seyn, wefshalb nicht auch aus diesen Pflanzen Krystalle von Chinon erhalten wurden.

Um eine Schätzung des relativen Werths der Kaffeeblätter und der Kaffeebohnen als eines Materials zur Bereitung von Getränk zu ermöglichen, bestimmte ich den Gehalt derselben an solchen Substanzen, die in siedendem Wasser löslich sind. 6,048 Grm. getrocknete Kaffeeblätter und 6,038 geröstete und gemahlene Kaffeebohnen wurden wiederholt mit genau denselben Mengen siedenden Wassers behandelt, bis diese Flüssigkeit fast Nichts mehr Färbendes daraus aufnahm. Die

6,048 Grm. Kaffeeblätter gaben dabei 2,348 Grm. = 38,8 pC. ab, während die 6,038 Grm. gerösteten Kaffeebohnen 1,759 Grm. = 29,1 pC. abgaben. Nach dieser Bestimmung geben also Kaffeeblätter an siedendes Wasser fast um 10 pC. mehr lösliche Substanz ab, als die Bohnen, und unter diesem Gesichtspunkt wäre die Anwendung der Blätter der der Bohnen vorzuziehen.

Was die beiden characteristischen Bestandtheile des Kaffees, nämlich die Kaffeesäure und das Theïn oder Caffeïn, betrifft, so sind sie sowohl in den Blättern als in den Bohnen enthalten, beide aber reichlicher in den ersteren. In anderer Hinsicht sind indefs diese beiden Pflanzentheile wesentlich verschieden. Die Kaffeeblätter enthalten etwas Gerbsäure und kaum etwas Zucker oder Fett. Die Kaffeebohnen enthalten etwa 12 pC. Fett, und (wie im oben erwähnten Bericht angegeben ist) 8 pC. Rohrzucker.

So weit ich urtheilen kann, hat eine Infusion der Kaffeeblätter eine viel gröfsere Aehnlichkeit mit einem Thee-Aufgufs, als mit einem Decoct der Kaffeebohnen; so dafs die Kaffeeblätter, sollten sie in europäischen Ländern je in Gebrauch kommen, mehr ein Surrogat für den Thee als für den Kaffee abgeben dürften. Würden die Kaffeeblätter nur bei einer niedrigeren und etwas besser regulirten Temperatur getrocknet, so würden sie ohne Zweifel ein bei weitem angenehmeres Getränk geben, als sich mit dem jetzigen in roher Weise gerösteten und theilweise brenzlich gemachten Product bereiten läfst.

Ueber das Xanthoxylin, einen neuen krystallinischen Bestandtheil des japanischen Pfeffers, der Frucht von *Xanthoxylum piperitum De Candolle*;

von *Demselben*.

Vor einigen Monaten erhielt ich durch meinen Freund D. Hanbury d. j. eine kleine Menge einer sehr sonderbaren Frucht, die im Handel als japanischer Pfeffer bezeichnet wird. Hr. Hanbury theilte mir auch die nachstehenden botanischen Notizen über den Baum mit, von welchem diese Frucht stammt.

„Japanischer Pfeffer kommt von *Xanthoxylum piperitum* De Candolle (*Fagara piperita*, Linné), einen Baum auf Japan aus der Familie der Rutaceen, der von Kaempfer *) schon 1712 abgebildet und beschrieben wurde".

„Er besteht aus rundlichen Kapseln von der Gröfse eines Pfefferkorns, die normal zu vieren vorhanden gewesen zu seyn scheinen und an dem Ende eines Stiels sitzen, von denen indefs gewöhnlich nur eine oder zwei vollständig entwickelt sind. Die Kapseln, welche aufsen röthlich-braun sind, sind an der äufseren Hülle mit zahlreichen Hervorragungen bedeckt, die eine scharf schmeckende Flüssigkeit enthalten; letztere ertheilt dem Pfeffer den ihm eigenthümlichen Geschmack. Die Samen sind schwarz, glänzend und schmecken nicht scharf; da die Kapseln meist geöffnet sind, fehlten sie meist bei der von uns untersuchten Probe".

„Der Geschmack des japanischen Pfeffers ist aromatisch und angenehm, mit einer Schärfe, welche der von *Radix pyrethri* etwas ähnlich ist. Der Geruch des zerstofsenen Pfeffers ist sehr stark".

---

*) Amoenitates, p. 892 bis 895.

„Er wird bei den Japanesen und den Chinesen als Gewürz angewendet“.

Der japanische Pfeffer wurde grob gepulvert wiederholt mit Weingeist digerirt, bis er fast allen Geschmack verloren hatte; der gröfsere Theil des Weingeists wurde abdestillirt und in dem Rückstand bildeten sich nach einigen Tagen dunkelgefärbte Krystalle von beträchtlicher Gröfse. Die Färbung derselben beruhte auf der Gegenwart einer harzartigen Substanz, welche den Krystallen hartnäckig anhing. Das beste Mittel, dieses dunkelgefärbte Harz zu entfernen, besteht darin, die Krystalle mit kalter Ammoniakflüssigkeit zu waschen, welche das Harz löst und die Krystalle selbst nicht angreift. Die Krystalle wurden ganz weifs und bis zur Länge von 1 Zoll durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder einer Mischung von Alkohol und Aether erhalten.

Durch die Gefälligkeit von Professor W. H. Miller in Cambridge bin ich in den Stand gesetzt, die folgende Abbildung und Beschreibung der Krystallform des Xanthoxylins geben zu können.

Die Xanthoxylinkrystalle gehören dem schiefwinkligen System an. Die Winkel zwischen Normalen zu den Flächen sind :

b c	90°	0′
r b	37	10
r c	52	50
m b	58	50
m c	83	30

Sie spalten sehr vollkommen und leicht nach *b*, vollkommen auch nach *c*.

Die Krystalle sind nach einer auf die Fläche *c* rechtwinkligen Richtung sehr dünn ausgebildet. — Die Flächen *r* und *m* waren so unvollkommen, dafs die Winkel, welche sie mit *b* und *c* machen, sich nur annähernd genau bestimmen liefsen.

Xanthoxylin ist ganz unlöslich in kaltem und in heifsem Wasser, aber es löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Seine Lösungen verhalten sich neutral gegen Reagenspapiere, und scheinen weder saure noch basische Eigenschaften zu besitzen. Ihr Geschmack ist aromatisch und harzartig, nicht unähnlich dem von Elemi oder Olibanum. Der Gehalt des japanischen Pfeffers an Xanthoxylin ist sehr beträchtlich. Ein Theil Xanthoxylin wurde nach dem Trocknen bei 100° C. in gewöhnlicher Art analysirt.

I. 0,179 Grm. Substanz gaben 0,401 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

II. 0,1142 Grm. Substanz gaben 0,2558 Kohlensäure und 0,07 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	I.	II.
Kohlenstoff	61,09	61,09
Wasserstoff	6,45	6,8.

Ich fand später, dafs das Xanthoxylin auch eine geringe Menge Stickstoff enthält, dessen Betrag ich aus Mangel an Material nicht bestimmen konnte. Ich hoffe in der nächsten Zeit eine beträchtliche Menge japanischen Pfeffers zu erhalten, und dann die Analyse vervollständigen zu können. Ungeachtet das Xanthoxylin Stickstoff enthält, zeigt es doch keine basischen Eigenschaften, sondern nähert sich in seinem allgemeinen Verhalten den sogenannten Stearoptenen.

Untersuchung der krystallinischen Ausscheidung, welche sich in Bittermandelöl bildet;

von *Demselben.*

Wird Bittermandelöl längere Zeit in lose verstopften Flaschen aufbewahrt, so bildet sich nicht selten darin eine

krystallinische Ausscheidung, namentlich wenn das Oel zugleich der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt ist. Schon 1823 erklärte Stange, dafs diese Ausscheidung einfach Benzoësäure sey, durch Oxydation des Oels gebildet, eine Angabe, welche 1830 durch Robiquet und Boutron-Charlard *) bestätigt wurde. Doch scheint es nicht, als ob einer dieser Chemiker die Natur der als Benzoësäure betrachteten Substanz wirklich durch die Analyse geprüft habe. Später theilte der verstorbene Dr. Pereira in der ersten Ausgabe seiner *Elements of Materia medica*, p. 1107 mit, dafs er drei verschiedene Arten krystallinischer Ausscheidung aus Bittermandelöl zu sehen Gelegenheit gehabt habe, welche wesentlich sowohl unter sich als von Benzoësäure verschieden gewesen seyen. Diese Ausscheidungen wurden durch Dr. Pereira untersucht, und die eine derselben, mit Nr. 3 bezeichnete, durch Dr. Letheby. Keine derselben wurde der Analyse unterworfen, aber es wurde die Einwirkung von Vitriolöl, Aetzkali u. a. auf dieselben geprüft. Diese krystallinischen Ausscheidungen wurden an Dr. Pereira durch Hrn. Georg Whipple mitgetheilt, welcher so freundlich war, mich vor einigen Wochen mit nicht weniger als 10 verschiedenen Proben von ähnlicher Art zu versehen, die sich in eben so viel Portionen Bittermandelöl ausgeschieden hatten. Das Gewicht dieser Krystalle betrug mehr als 3 Unzen.

Die Krystalle hatten eine tief gelbe Farbe und waren stark mit Bittermandelöl imprägnirt. Das Oel wurde möglichst durch starkes Auspressen der Krystalle zwischen Fliefspapier entfernt, und die Krystalle dann mit siedendem Wasser behandelt, in welchem sie sich rasch lösten. Nach wiederholtem Lösen und Krystallisiren zeigten sie die gewöhnlichen Eigenschaften der Benzoësäure. Bei der Analyse gaben

*) Ann. chim. phys. [2] XLIV, 364.

0,4215 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz, in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt, 1,069 Kohlensäure und 0,2005 Wasser; auf 100 Theile berechnet :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	69,167	14 C	68,853
Wasserstoff	5,283	6 H	4,915
Sauerstoff	25,460	4 O	26,232
	100,000		100,000.

Das Silbersalz wurde durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Bei der Analyse gaben 0,3883 Grm. Salz 0,525 Kohlensäure und 0,317 Wasser. 1,1711 Grm. Salz gaben 0,5516 Silber. Auf 100 Theile berechnet :

	gefunden		berechnet
Silberoxyd	50,533	AgO	50,654
Kohlenstoff	36,909	14 C	36,684
Wasserstoff	2,317	5 H	2,183
Sauerstoff	10,241	3 O	10,479
	100,000		100,000.

Aus diesen Resultaten geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die von mir untersuchten krystallinischen Ausscheidungen einfach Benzoësäure waren, und ich habe Ursache zu glauben, dafs diefs auch mit zwei von den drei durch Dr. Pereira untersuchten Ausscheidungen der Fall war; denn durch Prof. Redwood's Güte erhielt ich drei kleine Proben dieser Ausscheidungen aus Dr. Pereira's Sammlung, die jetzt im Besitz der *Pharmaceutical Society* zu London ist. Die mit Nr. 1 bezeichnete Probe ergab sich mir bei der Prüfung einfach als Benzoësäure. Ich erhielt auch eine an die *Pharmaceutical Society* durch Hrn. Whipple gegebene Probe; auch diese war Benzoësäure. Die mit Nr. 3 bezeichnete Probe, deren Gewicht nur wenige Grains betrug, war die durch die Hrn Pereira und Letheby untersuchte. Sie bestand aus kleinen

spiefsförmigen, citrongelben Krystallen, die in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure unlöslich waren. Schwefelsäure färbte sie roth und löste sie dann auf, unter Bildung einer tief gelben Lösung. Sie wurden durch eine Lösung von Aetzkali in der Kälte nicht gelöst; beim Erhitzen mit derselben wurde Ammoniak entwickelt, ein Beweis, dafs die Krystalle Stickstoff enthielten. Bei starkem Erhitzen der Krystalle auf Platinblech schmolzen sie und wurden sie zersetzt, wobei nur eine geringe Menge eines Sublimats gebildet wurde.

Der Ursprung der krystallinischen Ausscheidung Nr. 3 ist sehr dunkel. Ich erfahre von Hrn. Whipple, dafs er dieselbe nur Einmal, vor mehreren Jahren, erhielt, wo das Bittermandelöl durch Destillation über freiem Feuer dargestellt worden war; aber seitdem die Destillation mittelst eines Dampfapparats vorgenommen wurde, schied das so bereitete Bittermandelöl immer nur Benzoësäure aus. Ich vermuthe, dafs die mit Nr. 3 bezeichneten unlöslichen gelben Krystalle durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Bittermandelöl gebildet wurden, und dafs das Ammoniak hierbei vermuthlich durch die Verkohlung eines Theils der stickstoffhaltigen Masse der Mandeln an dem überhitzten Boden der Retorte entwickelt wurde.

Die krystallinischen Ausscheidungen, welche sich in Bittermandelöl bilden, müssen somit (mit Ausnahme des einen eben erwähnten etwas unerklärlichen Falles) einfach als Benzoësäure betrachtet werden, die durch Oxydation des Bittermandelöls entsteht.

Ausgegeben den 4. Februar 1854.

// ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXIX. Bandes drittes Heft.

Ueber verschiedene Zustände des Sauerstoffes;

von *C. F. Schönbein*.

Erster Abschnitt.

Unter obenstehender Aufschrift habe ich vor sieben Jahren für Poggendorff's Annalen (siehe Band LXXI, Seite 517, 1847) eine Abhandlung geschrieben, in welcher ich darzuthun suchte, dafs der Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen existiren könne: in einem chemisch erregten und in dem gewöhnlichen Zustande.

Da wir seither manche neue, diesen Gegenstand betreffende Thatsache kennen gelernt haben und das, was damals nur Wahrscheinlichkeit war, nun zur völligen Gewifsheit geworden zu seyn scheint, auch manche früheren Ansichten seither ihre Berichtigung gefunden haben, so dürfte eine Zusammenstellung aller wesentlichen, auf die Verschiedenheit der chemischen Zustände des Sauerstoffes bezüglichen Thatsachen manchem Chemiker erwünscht seyn.

Gerne zwar hätte ich eine solche Arbeit einem Andern überlassen, aber von Herrn Professor von Liebig wiederholt zu ihrer Ausführung aufgefordert, will ich mich derselben unterziehen in der Hoffnung, dafs sie Einiges bei-

trage zur Erweiterung unserer Kenntnisse der wichtigsten aller elementaren Substanzen *).

Einige geschichtliche Bemerkungen.

Zu Ende der dreifsiger Jahre beschäftigten mich vorzugsweise electro-chemische Gegenstände, bei welchen Arbeiten ich nicht selten Wasser electrolysirte und die Elemente dieser Verbindung in die Luft gehen liefs. Unter den er-

*) Herr Professor Schönbein hat auf meinen Wunsch seine Untersuchungen über diesen Gegenstand für die Leser der Annalen zusammengestellt. Ich betrachte die Erscheinungen und Beobachtungen, welche dieser ausgezeichnete Forscher beschreibt, für eben so wichtig wie bedeutungsvoll für die Wissenschaft, denn es ist von jeher die Entdeckung einer neuen Eigenschaft der Materie die Quelle neuer Naturgesetze und die Quelle der Einsicht in bis dahin unerklärliche Erscheinungen gewesen. Manche der von Herrn Schönbein beobachteten Thatsachen lassen sich der Klasse von bekannten Erscheinungen anreihen, welche, wie die Wirkung des Platinschwammes auf Gase, auf verändertem Cohäsionszustande beruhen oder von Manchen so angesehen werden. Man hat ferner schon als ein Gesetz ausgesprochen, dafs ein im Zustand der Verbindung oder Zersetzung begriffener Körper auf einen zweiten, der damit in Berührung ist, eine besondere Wirkung ausübt, welche darin besteht, dafs dieser zweite Körper sich verhält wie wenn er einen Theil oder Bestandtheil des ersteren ausmachte, in der Art, dafs dieser zweite Körper jetzt Verbindungen eingeht oder Zersetzungen erfährt, die er für sich allein unter denselben Umständen nicht erlitten haben würde. Dafs aber Sauerstofftheilchen, die sich mit Phosphor verbinden, im Moment ihres Eigenschaftswechsels anderen Sauerstofftheilchen, die daneben liegen, aber mit dem Phosphor nicht in Berührung sind, ganz veränderte chemische Eigenschaften ertheilen, so dafs sie in ihrer Wirkung auf andere Körper zu etwas anderem werden, als sie vorher waren, dafs der neugewonnene Zustand, in welchen sie übergehen, wenn nicht andere Ursachen dazu kommen, die ihn aufheben, *dauernd* ist, diese Erscheinung wirft ein ganz neues Licht auf das Wesen der geheimnifsvollen chemischen Kräfte, von denen wir so wenig wissen, und schliefsen dem Chemiker ein reiches Feld für seine Forschungen auf.

J. L.

wähnten Umständen konnte ich nicht umhin, in der Nähe der Zersetzungszelle einen Geruch wahrzunehmen, vollkommen gleich demjenigen, welcher beim Strömen der Electricität aus Spitzen in die atmosphärische Luft und beim Entladen kräftiger Batterien in so auffallender Weise zum Vorschein kommt.

Die wiederholt gemachte Wahrnehmung dieser sonderbaren Erscheinung, zusammen genommen mit der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns damals noch über die Ursache des sogenannten electrischen Geruches befanden, veranlafste mich, dem beobachteten Geruchsphänomen meine ganze Aufmerksamkeit zu schenken und es zu versuchen, die nächste Ursache desselben aufzufinden.

In diesem Bestreben wurde ich wesentlich gefördert durch die persönliche Bekanntschaft, welche ich 1839 mit Herrn Grove in Birmingham machte, wo derselbe den dort versammelten brittischen Naturforschern eine winzige Säule vorwies, aus einigen thönernen Pfeifenköpfen, ein Paar kleinen Platin- und Zinkstreifen u. s. w. bestehend, aber im Verhältnifs zu ihrer Gröfse von erstaunlicher Wirksamkeit.

Aus dieser unscheinbaren Vorrichtung ging rasch die erste gröfsere derjenigen Säulenart hervor, welche jetzt mit vollem Rechte den Namen ihres Urhebers trägt und nach unserer Ankunft in London von dem dortigen Mechaniker Watkins ausgeführt wurde.

Durch dieses an sich zwar kleine, aber gewaltige Werkzeug, welches ich mit nach Basel nahm, wurde es mir möglich gemacht, die Electrolyse des Wassers nach einem bis dahin noch nicht gekannten Mafsstabe zu bewerkstelligen und dadurch auch meinen schon früher begonnenen Untersuchungen über den electrischen Geruch die längst gewünschte Ausdehnung zu geben.

Die ersten Ergebnisse der mit Hülfe besagter Säule angestellten Versuche legte ich in einer Abhandlung nieder,

welche in den Denkschriften der Münchener Academie vom Jahre 1840 abgedruckt ist und in welcher ich zu zeigen suchte, dafs der electrische Geruch von einer gasförmigen Materie herrühre, die sowohl bei der Electrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff an der positiven Electrode, als auch beim Electrisiren der atmosphärischen Luft zum Vorschein kommt.

Einige Jahre später gelang es mir, unabhängig von Funken- und volta'scher Electricität, auf chemischem Wege, d. h. unter Mitwirkung des Phosphors, aus atmosphärischer Luft die gleiche riechende Substanz zu erzeugen, in einer Menge, die es mir gestattete, noch ausgedehntere Versuche als die bisherigen über die chemischen, physikalischen und physiologischen Wirkungen dieser räthselhaften Materie anzustellen, und seit jener Zeit hat die Erforschung des schwierigen Gegenstandes einen grofsen Theil meiner Mufse in Anspruch genommen.

Ich darf daher wohl sagen, dafs ich nun schon volle vierzehn Jahre beinahe unablässig an der Lösung der mir gestellten Aufgabe arbeite, und beifügen, dafs nur die Ueberzeugung : es handele sich dabei um die Ermittelung einer fundamentalen Thatsache, mir die für eine so lange und so wenig Anerkennung bringende Untersuchung nöthige Beharrlichkeit und Geduld gegeben hat.

Jeweilen veröffentlichte ich die gewonnenen Ergebnisse meiner Bemühungen, hie und da auch Vermuthungen über den Grund der sonderbaren Phänomene aussprechend; niemals aber habe ich gewagt, über die Natur des von mir behandelten Stoffes ein bestimmtes Urtheil zu fällen, da Niemand mehr als ich selbst es fühlte, dafs die Sache bei weitem noch nicht spruchreif sey. Dafs ich anfänglich irrige Ansichten hegte, stehe ich nicht an unverholen zu bekennen, und schäme mich dessen auch gar nicht, denn Wer hätte noch nie geirrt?

Zum Schlusse dieser historischen Bemerkung sey noch gesagt, dafs mich die Annahme: die von mir aufgefundene Materie sey ein dem Chlor analoger Körper, zur Entdeckung einer nicht ganz kleinen Zahl neuer Thatsachen führte und kaum wird es nöthig, beizufügen, dafs ich die eigenthümliche Substanz, um welche es sich hier handelt, ihres Geruches halber in meinen darüber geschriebenen Abhandlungen unter dem Namen „Ozon" besprochen habe.

Ueber die Wege, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren.

Zunächst sey bemerkt, dafs der ozonisirte Sauerstoff durch seinen eigenthümlichen Geruch vom gewöhnlichen sich unterscheidet, aber auch aufser andern weiter unten erwähnten Oxydationswirkungen noch dadurch characterisirt ist, dafs er schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abscheidet und defshalb den mit diesem Salze versetzten Stärkekleister augenblicklich bläut, was der gewöhnliche Sauerstoff durchaus nicht thut. Aus diesem Grunde gebrauche ich daher schon lange mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister getränktes Filtrirpapier als Reagens, um selbst verschwindend kleine Mengen ozonisirten Sauerstoffes nachzuweisen.

Der Kürze wegen will ich die Umwandlung des geruchlosen und chemisch unthätigen Sauerstoffes in riechenden und chemisch erregten „Ozonisation", und den letztern selbst ozonisirten Sauerstoff nennen, eine Bezeichungsweise, die sich an den Namen Ozon anschliefst und durch den Geruch, der jenem zukommt, gerechtfertigt seyn dürfte.

Die Ozonisation kann nach meinen bisherigen Erfahrungen auf electrischem, volta'schem und chemischem Wege bewerkstelliget werden.

Electrischer Weg. — Läfst man durch ein kleines Volumen reinsten und vollkommen trockenen Sauerstoffgases wiederholt electrische Funken schlagen, so nimmt dasselbe einen

eigenthümlichen Geruch an, den sogenannten electrischen, und erlangt das Vermögen, befeuchtetes Jodkaliumstärkepapier sofort zu bläuen.

Am Bequemsten dient hierzu eine kleine mehrere Zoll hohe, etwa einen Zoll weite Flasche, mit eingeriebenem Stöpsel und zwei Platindrähten versehen, die durch entgegengesetzte Punkte des Gefäfses gehend so weit in das Innere desselben reichen, dafs die einander zugekehrten Drahtenden noch etwa 4 bis 5''' von einander abstehen. Das aufserhalb der Flasche befindliche Ende des einen Drahtes wird mit dem ersten Leiter einer kräftigen Electrisirmaschine, das entsprechende Ende des andern Drahtes mit der Erde in leitende Verbindung gebracht. Dreht man nun die Maschine einige Minuten um, so wird das in der Flasche befindliche reine Sauerstoffgas den erwähnten Geruch zeigen und einen eingeführten Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers merklich bläuen, d. h. ein kleiner Theil des Gases ozonisirt seyn. Die Herren de la Rive und Marignac bedienten sich einer 6'' langen und ¼'' weiten Glasröhre, einerseits mit dem Apparate verbunden, aus dem Sauerstoff entwickelt wurde, andererseits mit einer kleinen Flasche, in welcher man die Eigenschaften, die das Gas unter dem Einflusse electrischer Funken erlangt hatte, prüfen konnte.

Der Sauerstoff wurde aus völlig wasserfreiem Kalichlorat entbunden und überdiefs noch durch einige Röhren geleitet mit Bimssteinstücken gefüllt, welche mit Schwefelsäure getränkt waren. Zwei Platindrähte wurden an beiden Enden der ersterwähnten Röhre so in das Innere derselben geführt, dafs sie sich bis auf 5''' näherten, das äufsere Ende des einen Drahtes mit dem Conductor der Electrisirmaschine, das äufsere Ende des zweiten Drahtes mit der Erde in leitende Verbindung setzend. Sobald die Maschine gedreht wurde, traten in der kleinen Flasche die oben erwähnten Reactionen ein.

Berzelius, Marchand und Erdmann stellten in ähnlicher Weise Versuche mit trockenem, chemisch reinem Sauerstoffgas an und gelangten zu den gleichen Ergebnissen.

Becquerel und Fremy benutzten bequemlichkeitshalber zur Ozonisation des Sauerstoffes die Funken eines kräftigen Rhumkorf'schen Inductionsapparates, und eben so Dr. Baumert, welcher letztere zu seinen Versuchen Sauerstoffgas anwendete, welches durch Wasserelectrolyse erhalten und mit möglichster Sorgfalt vorher von Wasserdampf und dem gleichzeitig entstandenen ozonisirten Sauerstoff befreit worden war.

Alle die von den genannten Naturforschern und mir selbst erhaltenen Ergebnissen lassen, wie ich glaube, keinen Zweifel mehr darüber übrig, dafs Sauerstoffgas, so rein als es sich nur immer darstellen läfst und gleichgültig auf welchem Wege diefs geschehen mag, durch Electrisiren ozonisirt wird.

Bemerkenswerth ist jedoch, dafs, wie lange man auch eine noch so kleine Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases der Einwirkung electrischer Funken unterwerfen mag, dieselbe nie vollständig, d. h. so ozonisirt wird, dafs darin kein gewöhnliches Sauerstoffgas mehr vorhanden wäre.

Becquerel und Fremy geben an, dafs in den ersten Stunden die Menge des ozonisirten Sauerstoffes mit der Zeit des Electrisirens proportional wachse, dann aber bei fortdauernder electrischer Einwirkung wieder abnehme, woraus zu erhellen scheint, dafs der electrische Funke gleichzeitig zwei entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt : Ozonisation und Desozonisation.

Wird jedoch der Versuch so angestellt, dafs man den ozonisirten Sauerstoff nach Mafsgabe seiner Bildung vermittelst eines oxydirbaren Körpers, z. B. befeuchteten Silbers (welches unter diesen Umständen zu Superoxyd sich oxydirt), von dem noch unveränderten Sauerstoff wegnehmen läfst, so

kann natürlich durch hinreichend lang fortgesetztes Electrisiren eines gegebenen Volumens von Sauerstoffgas letzteres bis auf das letzte Atom ozonisirt werden. Becquerel und Fremy haben zu diesem Behufe in kleine, mit Sauerstoffgas gefüllte Röhren Jodkaliumlösung oder feuchtes Silber eingeführt und durch vielstündiges Electrisiren es dahin gebracht, dafs das Gas bis auf die letzte Spur von den genannten Materien verschluckt wurde.

Erwähnung verdient hier eine andere, von den erwähnten französischen Physikern ermittelte Thatsache, die ich selbst früher schon, nur in anderer Weise, gefunden hatte.

Befindet sich in einer mit gewöhnlichem Sauerstoffgas gefüllten und an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre ein Streif feuchten Jodkaliumstärkepapiers und läfst man die Aufsenseite derselben durch electrische Funken belecken, so fängt das Papier bald an sich zu bläuen. Da unter sonst gleichen Umständen diese Reaction in Röhren nicht eintritt, welche sauerstofffreies Wasserstoffgas enthalten, so erhellt, dafs besagte Bläuung der durch electrische Funken bewerkstelligten Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffgases und nicht etwa der Electrolyse des Jodkaliums zuzuschreiben ist, welche Ozonisation in dem vorliegenden Falle offenbar durch electrische Induction bewerkstelligt wird, und weiter unten werden wir sehen, dafs die Ozonisation des Sauerstoffes durch Induction in der Natur bisweilen in einem grofsartigen Mafsstabe stattfindet. Wie der reine, so läfst sich auch der mit Stickgas vermengte und somit der atmosphärische Sauerstoff auf electrischem Wege ozonisiren, und am einfachsten wird diefs bewerkstelligt dadurch, dafs man vermittelst einer Metallspitze aus einem Conductor Electricität in die umgebende atmosphärische Luft strömen läfst.

Schon lange ist bekannt, dafs unter diesen Umständen ein eigenthümlicher, der sogenannte electrische Geruch, zum

Vorschein kommt, und meine Versuche haben gezeigt, dafs die atmosphärische Luft, in welcher der electrische Büschel spielt, alle die Wirkungen hervorbringt, welche der chemisch reine, durch electrische Funken ozonisirte Sauerstoff veranlafst. Hält man z. B. ein Stück feuchten Jodkaliumstärkepapiers vor eine etwas stumpfe mit dem ersten Conductor verbundene Metallspitze, während eine kräftige Electrisirmaschine gedreht wird, so bläut sich dasselbe sofort, welche Reaction keineswegs, wie man früher fälschlich annahm, von der unter diesen Umständen gleichzeitig sich bildenden Salpetersäure herrührt, sondern von ozonisirtem Sauerstoff, wie schon daraus erhellt, dafs nach meinen Erfahrungen im electrischen Büschel Bleioxydhydrat in Bleisuperoxyd, gelbes Blutlaugensalz in rothes übergeführt, aus Mangansulfat Mangansuperoxyd abgeschieden wird u. s. w., Wirkungen, die nur der ozonisirte Sauerstoff und nicht die Salpetersäure hervorzubringen vermag.

Was im electrischen Büschel geschieht, erfolgt bei jeder electrischen Ausgleichung, welche innerhalb der atmosphärischen Luft stattfindet : beim Entladen einer Leidener Flasche, beim Umtreiben der Scheibe einer Electrisirmaschine, beim Reiben einer Glasröhre, beim Ueberfahren des electrischen Papiers mit trockener Hand u. s. w., was schon durch den hierbei auftretenden eigenthümlichen Geruch angezeigt wird, welcher, wie wir jetzt wissen, dem ozonisirten Sauerstoff angehört.

Oft genug schon ist der Geruch wahrgenommen worden, der bei Blitzschlägen zum Vorschein kommt, und ich habe mehrere solcher Fälle selbst beobachtet. Nach dem, was uns jetzt über die Bedingungen der Ozonisation des Sauerstoffes bekannt ist, dürfen wir mit Gewifsheit annehmen, dafs der Blitzgeruch von nichts Anderem herrühre, als von dem unter diesen Umständen ozonisirten atmosphärischen Sauerstoff;

denn wenn der winzigste electrische Funken, der die Luft durchschlägt, einen Theil des getroffenen Sauerstoffes ozonisirt, so mufs diefs auch der Blitz thun, der doch nichts Anderes ist, als ein riesenhafter electrischer Funken.

Auf welche Weise also auch eine electrische Entladung im gewöhnlichen Sauerstoffgas oder in der atmosphärischen Luft Platz greift, immer wird dadurch eine gewisse Menge Sauerstoffes ozonisirt, und da in unserer Atmosphäre fortwährend electrische Entladungen, auch ohne Gewitter, stattfinden, so geht darin ohne Unterlafs ein Ozonisationsact vor sich und enthält defshalb die Luft als selten oder nie fehlenden Bestandtheil mehr oder weniger, glücklicher Weise aber im Verhältnifs zur Masse des gewöhnlichen atmosphärischen Sauerstoffes immer nur homöopathische Mengen ozonisirten Sauerstoffes.

Die Anwesenheit des letzteren in der Atmosphäre läfst sich leicht durch das mehrfach erwähnte Reagenspapier darthun, welches der freien Luft kürzere oder längere Zeit ausgesetzt blau wird, während eingeschlossene Luft diese Wirkung nicht hervorbringt, wie man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann.

Ueber das Vorkommen des ozonisirten Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft mögen noch folgende Bemerkungen hier am Orte seyn. Schon seit Jahren beobachte ich mit einer eigens hierzu verfertigten Vorrichtung, die ich Ozonometer *) genannt habe, die Veränderungen des Gehaltes der Atmosphäre an ozonisirtem Sauerstoff und finde, dafs derselbe durchschnittlich am stärksten im Winter, namentlich während eines Schneefalles, am schwächsten im Sommer, ein mittlerer, übrigens sehr veränderlicher, in den beiden übrigen Jahres-

*) Buchbinder Bürgy in Basel verfertigt solche Ozonometer, das Stück für 1 fl. 12 kr.

zeiten ist. In der Nähe der Gewitterwolken, wie ich diefs auf den Höhen des Jura zu wiederholten Malen zu beobachten Gelegenheit hatte, ist der Gehalt der atmosphärischen Luft an ozonisirtem Sauerstoff verhältnifsmäfsig sehr bedeutend; denn ich habe gesehen, dafs unter solchen Umständen das ausgesetzte feuchte Reagenspapier schon in wenigen Minuten sich bläut. Eben so habe ich mich durch vielfache Beobachtungen überzeugt, dafs die Menge des ozonisirten Sauerstoffes mit der Höhe zunimmt.

Vergleiche ich die Beobachtungen des Hrn. Quetelet mit den Angaben meines Ozonometers, so kann ich nicht umhin, eine Uebereinstimmung zwischen denselben zu finden, und zwar in der Weise, dafs das mittlere Maximum und Minimum der Luftelectricität mit dem mittleren Maximum und Minimum des Gehaltes der Atmosphäre an ozonisirtem Sauerstoff in dieselben Jahreszeiten fallen, beide Maxima in den Winter, beide Minima in den Sommer. Eine ähnliche Uebereinstimmung findet auch mit Bezug auf die beiden andern Jahreszeiten statt, und eben so bekannt ist es, dafs die Electricität der Atmosphäre mit ihrer Höhe wächst.

Bei der Abhängigkeit, in welcher die Ozonisation des Sauerstoffes von der Electricität steht, darf man sich nicht über die Uebereinstimmung der Angaben des Luftelectrometers und des Ozonometers verwundern, denn letzteres ist offenbar ein mittelbares Electrometer.

Die Thatsache, dafs trotz der Unaufhörlichkeit der Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffes die Menge des ozonisirten Sauerstoffes in der Luft sich nicht anhäuft und die niederen Schichten der letztern damit weniger als die höheren beladen sind, rührt wohl hauptsächlich davon her, dafs derselbe (der ozonisirte Sauerstoff) theils von der mit organischer (oxydirbarer) Materie bedeckten Erdoberfläche, theils von manchen bei der Verwesung pflanzlicher und

thierischer Substanzen entstehenden oxydirbaren Gasarten wieder aufgenommen wird.

Thatsache ist, dafs das Jodkaliumstärkepapier, an Oertlichkeiten aufgehangen, wo derartige luftförmige Verbindungen in merklicher Menge entstehen, niemals sich bläut, wie z. B. in Abtritten, über verwesenden organischen Körpern, auf dem Niveau enger belebter Strafsen während der Tageszeit u. s. w.

Beifügen will ich noch, dafs die stinkenden Miasmen, welche sich beim Faulen des Fleisches u. s. w. erzeugen, durch ozonisirte Luft gerade so gut wie durch Chlor zerstört werden, wefshalb ich auch geneigt bin zu glauben, dafs der ozonisirte atmosphärische Sauerstoff wesentlich dazu diene, die unablässig in die Atmosphäre sich erhebenden und in Folge der Verwesung organischer Materien entstehenden oxydirbaren Miasmen zu zerstören.

Es wird wohl hier am Platze seyn, der merkwürdigen Thatsache zu gedenken, dafs ozonisirter Sauerstoff nicht nur an der Stelle auftritt, welche der Blitz getroffen, sondern auch noch über einen kleineren oder gröfseren Umkreis hinaus.

In Basel habe ich zu wiederholten Malen Gelegenheit gehabt zu beobachten, dafs der Geruch des ozonisirten Sauerstoffes in verschlossenen Zimmern von Häusern auftrat, welche einige hundert Schritte vom Orte des Blitzschlages entfernt lagen, und in meiner eigenen Wohnung ereignete sich einmal ein solcher Fall. Derselbe ist in der That der gleiche, nur in einem gröfseren Mafsstabe, welchen Becquerel und Fremy beobachtet, dafs nämlich auch der in Röhren eingeschlossene Sauerstoff ozonisirt wird, wenn die Oberfläche derselben von electrischen Funken umspielt wird.

Vor der Entladung einer Gewitterwolke auf einen terrestrischen Gegenstand befindet sich (durch Induction) die

zwischen der Wolke und Erde gelegene Luftschicht im electrisch gespannten Zustand, und der Umfang dieser electrisch erregten Luftschicht, wie auch die Stärke der eintretenden Spannung derselben, ist natürlich abhängig von der Gröfse der Wolke, ihrer Höhe und der Stärke ihrer Ladung. Im Augenblicke der Entladung der Wolke verschwindet auch die electrische Spannung besagter Luftschicht, d. h. gleichen sich die durch Induction in den Theilchen des atmosphärischen Sauerstoffes hervorgerufenen electrischen Gegensätze wieder aus, und überall, wo dieser Ausgleichungsact stattfindet, mufs auch Sauerstoff ozonisirt werden, da am meisten, wo die Entladung am stärksten. Daher das Auftreten des electrischen Geruches in verschiedener Stärke an Stellen mehr oder weniger weit entfernt vom Orte des Blitzschlages im Augenblick, wo dieser erfolgt, und selbst in verschlossenen Zimmern, wohin sich natürlich die inducirende Wirkung der geladenen Wolke eben so gut erstreckt, wie die Induction der künstlich erregten Electricität durch Glas hindurch in den von ihm umschlossenen Sauerstoff geht.

Des Stickstoffes und Wassers halber, welche aufser dem Sauerstoff in der atmosphärischen Luft enthalten sind, wird beim Electrisiren der letztern immer auch ein Theil des hierbei ozonisirten Sauerstoffes zur Bildung von Salpetersäure verwendet, woher der saure Geschmack, den ein durch die Luft schlagender electrischer Funken auf der Zunge erregt, daher die Erzeugung der Salpetersäure in dem Cavendish'schen Versuch, daher endlich das spurenweise Vorkommen von Salpetersäure in der Atmosphäre, im Gewitterregen u. s. w.

Schliefslich mufs noch bemerkt werden, dafs die Ozonisation des Sauerstoffes vermittelst electrischer Entladungen nicht bei hohen Temperaturen stattfindet, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man durch eine enge, mittelst einer Weingeistlampe erhitzte Glasröhre, in welcher durch einen

Inductionsapparat electrische Funken erzeugt werden, Sauerstoffgas strömen läfst. Ein feuchter Streifen unseres Reagenspapiers, vor die Ausströmungsmündung besagter Röhre gehalten, bläut sich durchaus nicht, noch wird der geringste Geruch wahrgenommen, so lange die Röhre gehörig erhitzt ist. Bleibt alles wie sonst, entfernt man aber die Weingeistlampe von der Röhre, so wird sich bald das Reagenspapier bläuen und ein starker Geruch auftreten, welche Reactionen immer wieder aufhören statt zu finden, sobald die von Sauerstoff durchströmte Röhre gehörig erhitzt ist.

Mit dieser Abhängigkeit der Ozonisation des Sauerstoffes von der Temperatur hängt auch die von mir schon vor vielen Jahren ermittelte Thatsache zusammen, dafs die Electricität, welche aus stark erhitzten Metallspitzen, z. B. aus Platin, in die atmosphärische Luft strömt, nicht den geringsten Geruch veranlafst, wie auch unter diesen Umständen das vor eine solche Metallspitze gehaltene Reagenspapier durchaus sich nicht bläut, diese Erscheinungen aber nach erfolgter Abkühlung der Spitzen wieder sofort eintreten.

Volta'scher Weg. — Läfst man bei möglichst niedriger Temperatur durch ein Gemisch, aus etwa einem Theil chemisch reiner Schwefelsäure und zwölf Theilen destillirten Wassers bestehend, den Strom einer kräftigen Volta'schen Säule gehen, so entbindet sich an der positiven Electrode Sauerstoffgas, welches einen merklich starken electrischen Geruch zeigt und das befeuchtete Jodkaliumstärkepapier augenblicklich tief bläut, überhaupt alle Wirkungen des durch electrische Funken ozonisirten Sauerstoffes hervorbringt. Enthält aber das gesäuerte Wasser nur Spuren einer oxydirbaren Materie, z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure, Eisenoxydul, eine organische Substanz u. s. w., so erhält man einen geruchlosen Sauerstoff, dem auch die Fähigkeit abgeht, das Reagenspapier zu bläuen, oder irgend eine der Oxydationswirkungen

hervorzubringen, welche der ozonisirte Sauerstoff zu Stande bringt.

Dr. Baumert's Angaben zufolge erhält man aus schwefelsäurehaltigen Chromsäurelösungen ungleich mehr ozonisirten Sauerstoff, als aus dem vorhin erwähnten Gemisch, so dafs vulkanisirte Caoutschoukröhren, durch welche man so beschaffenes Gas leitet, in wenigen Minuten durchfressen werden. Immer sind aber die Mengen der riechenden oxydirbaren Materie sehr klein im Vergleich zu der Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches gleichzeitig bei der Electrolyse des Wassers an der positiven Electrode sich entbindet.

Der letzt erwähnte Chemiker hat aus seinen Versuchen die Folgerung gezogen, dafs besagte riechende und das Reagenspapier bläuende Materie nicht rein ozonisirter Sauerstoff, wie er beim Electrisiren des trockenen Sauerstoffes entstehe, sondern eine Verbindung von zwei Aequivalenten desselben mit einem Aequivalent Wasser, d. h. HO^3 oder ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffes sey.

Zur Einsicht und Würdigung der näheren Gründe, welche Hr. Baumert für diese Zusammensetzung angiebt, müssen wir auf dessen Abhandlung verweisen [Pogg. Ann. LXXXIX, 38*)]. Indem ich mir vorbehalte, an einem andern Orte auf die Arbeit dieses Chemikers über das Ozon zurückzukommen, will ich hier nur noch bemerken, dafs derselbe die Wasserstoffhaltigkeit besagter riechender, bei der Wasserelectrolyse am positiven Pole sich entwickelnder Materie in folgender Art nachweist. Er beschlägt die inneren Wandungen einer engen und langen Glasröhre mit einem hauchartigen Anflug wasserfreier Phosphorsäure und läfst durch die Röhre sorgfältigst getrocknetes, stark riechendes, durch Wasserelectrolyse erhaltenes Sauerstoffgas strömen, unter welchen Umständen der Säureanflug sichtbar bleibt, wie lange auch der Gasstrom

*) Im Auszug diese Annalen LXXXVIII, 221. D. R.

andauern mag. Wird aber die Mitte besagter Röhre mittelst einer Weingeistlampe erhitzt, so verschwindet die Phosphorsäure jenseits der Flamme nach der Richtung des Gasstromes hin, während diesseits der Flamme der Säureanflug unverändert bleibt.

Dieses verschiedenartige Verhalten des Säureanfluges in beiden Theilen der Röhre schreibt Herr Baumert dem Wasser zu, welches an der erhitzten Stelle aus HO^3 gebildet oder ausgeschieden wurde.

Der gleiche Chemiker hält es für wahrscheinlich, dafs der reine ozonisirte Sauerstoff, sobald er bei niederer Temperatur mit Wasser zusammentreffe, zu HO^3 sich verbinde, und es immer dieses eigenthümliche gasförmige Wasserstoffsuperoxyd seyn dürfte, welchem der electrische Geruch zukomme.

Da der trockene, durch electrische Funken ozonisirte Sauerstoff durchdringend riecht, so müfste dieser nach Baumert's Ansicht schon auf dem kurzen Wege in die Nase mit Wasser chemisch sich verbinden, so dafs wir also nicht wissen könnten, ob oder wie der reine ozonisirte Sauerstoff rieche.

Es mag sich so verhalten, wie Herr Baumert vermuthet, es könnte aber die Sache auch anders seyn und das angenommene Hydrat des ozonisirten Sauerstoffes nur defshalb riechen, weil dieser für sich selbst einen eigenthümlichen Geruch hat, wie diefs auch beim Chlor und seinem Hydrat der Fall ist.

Möglich wäre freilich auch, obwohl nach meinem Dafürhalten nicht sehr wahrscheinlich, dafs vollkommen wasserfreies Chlor ebenfalls keinen Geruch besäfse und es erst einen solchen erhielte bei seinem Zusammentreffen mit der Feuchtigkeit der Luft oder der Nase.

Chemischer Weg. — Gewöhnlicher Phosphor gleichzeitig mit Wasser und stagnirendem Sauerstoff von gewöhnlicher

Dichtigkeit in Berührung gesetzt, vermag dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht einmal spurenweise zu ozonisiren; bei 24° jedoch beginnt die Ozonisation einzutreten und findet bei 36° sehr lebhaft statt. *)

In vier- bis fünffach verdünntem Gas erfolgt die Ozonisation schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Anwesenheit des Wassers wirkt defshalb begünstigend, weil dasselbe fortwährend die phosphorige Säure, welche von einem Theil des ozonisirten Sauerstoffes auf der Oberfläche des Phosphors gebildet wird, von letzterem entfernt und dadurch eine ununterbrochene Berührung zwischen dieser Materie und dem Sauerstoffgas erhält, was eine unerläfsliche Bedingung für die Ozonisation desselben ist.

Nach Marchand's Versuchen kann jedoch der Phosphor auch vollkommen wasserfreies Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur ozonisiren, falls dasselbe über jenen Körper strömt. In Folge der hierbei um den Phosphor sich bildenden Säurehülle hört aber die Ozonisation des Sauerstoffes bald auf, um jedoch immer wieder einzutreten, nachdem (durch Schmelzung) dem Phosphor wieder eine reine Oberfläche gegeben worden.

Wird Phosphor von reiner Oberfläche in ein Gemenge von einem Volumen Sauerstoffgases und einigen Volumen reinen Wasserstoffgases gebracht und läfst man nur etwa den dritten Theil des Phosphors von Wasser bedeckt seyn, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur die Ozonisation des Sauerstoffes mit einer solchen Lebhaftigkeit statt, dafs es gefährlich ist den Versuch anzustellen, weil nämlich der unter diesen Umständen reichlich auftretende ozonisirte Sauerstoff sofort kräftigst oxydirend auf den Phosphor einwirkt, in Folge

*) Der amorphe Phosphor vermag der Sauerstoff unter keinerlei Umständen zu ozonisiren.

dessen dieser erst schmilzt, dann sich bald entzündet und das Knallgas entflammt wird.

Aehnlich dem Wasserstoffgas, jedoch etwas schwächer, wirkt das reine Stickgas, und eben defshalb ist die atmosphärische Luft dasjenige Gasgemenge, welches sich am besten zur Ozonisation des Sauerstoffgases eignet.

Zu diesem Behufe bringt man in einen etwa 30 Liter fassenden und mit atmosphärischer Luft gefüllten Ballon ein zwei Zoll langes und etwas dickes Stück Phosphor von reinster Oberfläche und so viel Wasser, dafs derselbe schwach zur Hälfte mit Flüssigkeit bedeckt ist. Die Mündung des Gefäfses wird nur ganz locker mit einem Stöpsel verschlossen, oder vielmehr nur überdeckt, und das Ganze einer Temperatur von 16 bis 20° ausgesetzt.

Bald steigt unter diesen Umständen eine dünne Rauchsäule springbrunnenartig vom Phosphor auf, welche Erscheinung, freilich nur auf eine mittelbare Weise, den Beginn der Ozonisation bezeichnet. Schon nach wenigen Minuten enthält der Ballon so viel ozonisirten Sauerstoff, dafs derselbe durch den Geruch erkannt wird und eine deutliche Bläuung des feuchten Jodkaliumpapiers verursacht. Nach Verlauf einiger Stunden ist die Luft des Ballons so stark mit ozonisirtem Sauerstoff beladen, dafs ein in sie eingeführter Streifen feuchten Reagenspapiers augenblicklich schwarzblau sich färbt.

Hat die Luft diesen Grad der Ozonisation erlangt, so entfernt man den noch vorhandenen Phosphor und die sauere Flüssigkeit aus dem Gefäfs, letzteres mit etwas Wasser ausspülend, und nun ist der Luftgehalt geeignet zur Bewerkstelligung aller der Oxydationen und sonstiger Reactionen, welche weiter unten näher beschrieben sind.

Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dafs unter sonst gleichen Umständen die Ozonisation des Sauerstoffgases um

so rascher stattfindet, je rascher der Phosphor verdampft, und bei einer gewissen Langsamkeit dieser Verdampfung die Ozonisation gar nicht erfolgt, woher es kommt, dafs alle physikalischen Umstände, welche die Verdampfung des Phosphors beschleunigen oder hemmen, auch die Ozonisation begünstigen oder verhindern.

Im erwärmten oder verdünnten Sauerstoff erfolgt die Phosphorverdampfung rascher, als in dem kälteren oder dichteren Gas; ebenso findet diese Verdampfung im strömenden Sauerstoff schneller als im stagnirenden, im Wasserstoff- oder Stickgas unter sonst gleichen Umständen lebhafter als in Sauerstoffgas statt.

Hieraus erklärt sich, warum durch Temperaturerhöhung, Verdünnung, Strömung oder Vermischung des gewöhnlichen Sauerstoffgases mit einer hinreichenden Menge von Wasserstoff- oder Stickgas die Ozonisation eingeleitet oder befördert wird, und wird auch wahrscheinlich, dafs eher der dampfförmige als feste Phosphor es ist, unter dessen Einflufs die Ozonisation des Sauerstoffes stattfindet. Hiermit hängt auch ohne Zweifel die wohlbekannte Thatsache zusammen, dafs der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur entzündet werden kann in atmosphärischer Luft, welche man schnell mit Hülfe einer Luftpumpe verdünnt, wie auch die umgekehrte Thatsache, dafs in stark verdichteter stagnirender atmosphärischer Luft die Ozonisation bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht stattfindet, und daher der Phosphor darin weder leuchtet, noch sich oxydirt. Ich kann nicht umhin, hier zu bemerken, dafs wenn es irgend ein Beispiel in der Chemie giebt, das den Einflufs physikalischer Umstände auf chemische Ergebnisse in augenfälliger Weise zeigt, die vorhin angeführten Thatsachen ein solches sind.

Die Anwesenheit auch nur kleiner Mengen gewisser zusammengesetzter oxydirbaren Gase und Dämpfe in der atmo-

sphärischen Luft oder im reinen Sauerstoffgas verhindert die Ozonisation vermittelst des Phosphors ganz und gar, wie auch das damit in engster Verbindung stehende Leuchten und Oxydiren dieses Körpers. Das ölbildende Gas ist in dieser Beziehung besonders wirksam, indem $\frac{1}{400}$ desselben der atmosphärischen Luft beigemengt schon hinreicht, die Ozonisation durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu verhindern. Die Dämpfe des Aethers, Weingeistes, vieler ätherischen Oele, der schwefligen Säure, Untersalpetersäure u. s. w. wirken in ähnlicher Weise. Im Allgemeinen läfst sich sagen, dafs alle Gase und Dämpfe, welche den ozonisirten Sauerstoff begierig aufnehmen, auch die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes entweder verhindern oder erschweren. Weil nun das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft so innig zusammenhängt mit der Ozonisation, insofern nur der ozonisirte Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Phosphor sich zu verbinden befähigt ist, so begreift sich auch, warum alle die Gase und Dämpfe, welche das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft verhindern, gerade diejenigen sind, welche die Ozonisation des Sauerstoffgases hemmen.

In welcher Weise aber besagte Gase und Dämpfe die Ozonisation hemmen oder verhindern, wage ich noch nicht näher zu bestimmen, obgleich einige Gründe nahe genug zu liegen scheinen.

Da stagnirendes Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur nach meinen wiederholten Beobachtungen selbst den von Wasser befeuchteten Phosphor nicht einmal spurenweise oxydirt, dagegen der ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte gierigst mit jenem Körper zu phosphoriger Säure sich verbindet, und nie die sogenannte langsame Verbrennung des Phosphors, weder in Sauerstoffgas noch atmosphärischer Luft, stattfindet, ohne das gleichzeitige Auftreten des ozoni-

sirten Sauerstoffes, überhaupt alle Umstände, welche die Ozonisation hemmen, auch die Oxydation des Phosphors verhindern, und diejenigen, welche die Ozonisation fördern, auch die Oxydation dieses Körpers beschleunigen; so habe ich aus diesen Thatsachen schon längst den Schlufs ziehen zu dürfen geglaubt, dafs die langsame Verbrennung, welche der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in gehörig verdünntem Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft erleidet, nicht durch gewöhnlichen sondern ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt wird. Sollte dieser Schlufs zulässig seyn, so dürfen wir auch annehmen, dafs die erste Wirkung, welche der Phosphor auf das gewöhnliche Sauerstoffgas hervorbringt, die Ozonisation des letztern sey, und diese Allotropie immer der langsamen Verbrennung vorausgehe, eine Thatsache, die mir von nicht geringer theoretischer Bedeutung zu seyn scheint.

Wäre die Ansicht des Herrn Baumert gegründet, gemäfs welcher der ozonisirte Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in HO^3 übergeht, so dürften wir die oxydirende gasförmige Materie, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchten Sauerstoff oder atmosphärische Luft entsteht, nicht als reinen ozonisirten Sauerstoff, sondern als das erwähnte Superoxyd betrachten.

Ich liefs 300 Liter möglichst stark (vermittelst Phosphor) ozonisirter und durch vitriolölhaltige Bimssteinstücke sorgfältigst entwässerter atmosphärischer Luft durch eine erhitzte Glasröhre und von dieser durch eine abgewogene, ebenfalls mit vitriolölhaltigen Bimssteinstückchen angefüllte kleine Röhre gehen und fand, dafs hierdurch das Gewicht der letzteren um Nichts vermehrt wurde, obgleich die so behandelte Luft nicht den geringsten Geruch mehr zeigte oder das Reagenspapier bläuete, aus welcher Thatsache ich geneigt war zu folgern, dafs der unter dem Einflufs des Phosphors keinen Wasserstoff enthalte.

Desozonisation, oder Ueberführung des ozonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen.

Läfst man Sauerstoffgas, welches durch electrische Funken theilweise ozonisirt worden, durch eine stark erhitzte enge Glasröhre strömen, so wird dasselbe wieder geruchlos und verliert zu gleicher Zeit auch das Vermögen, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, wie überhaupt alle Eigenschaften, welche dem ozonisirten Sauerstoff zukommen; es tritt mit andern Worten unter diesen Umständen der Sauerstoff aus seinem aufserordentlichen Zustand wieder in seinen gewöhnlichen zurück.

Am besten zeigt man die Ueberführung des einen Zustandes des Sauerstoffes in den andern so, dafs man einen Strom trockenen Sauerstoffgases durch eine längere und etwas engere Glasröhre gehen läfst und mit Hülfe eines Inductionsapparates in einem Theile dieser Röhre ein lebhaftes Funkenspiel veranlafst.

Obigen Angaben zufolge wird das aus der Röhre strömende Sauerstoffgas den eigenthümlichen electrischen Geruch in auffallendster Weise zeigen, das feuchte Reagenspapier augenblicklich bläuen u. s. w., d. h. mehr oder weniger ozonisirten Sauerstoff enthalten. Erhitzt man aber die Röhre diesseits des Funkenspieles gegen die Ausströmungsmündung zu gehörig stark mittelst einer Weingeistlampe, so tritt der Sauerstoff geruchlos aus dem Apparat, wie auch ohne das Vermögen, das Probepapier zu bläuen. Hieraus erhellt, dafs der durch electrische Funken in einem Theile der Röhre ozonisirte Sauerstoff in einem andern Theile derselben unter dem Einflusse der Wärme wieder desozonisirt oder in seinen gewöhnlichen Zustand zurückgeführt wird.

Einen Versuch, der diesen Einflufs der Wärme auf den ozonisirten Sauerstoff zeigt, kann man auch mit möglichst stark durch Phosphor ozonisirter atmosphärischer Luft anstellen,

und zwar in folgender Weise. Die etwas weite Mündung einer mit solcher Luft gefüllten Flasche verschliefst man mit einem Kork, durch den man eine etwas weite, an beiden Enden offene Glasröhre steckt, einerseits bis auf den Boden der Flasche hinabreichend, andererseits einige Zoll über den Kork hinausragend. In diesen wird eine zweite enge und unter einem rechten Winkel gebogene Glasröhre eingefügt, deren horizontaler Theil wenigstens einen Fufs lang ist und deren verticaler Theil eben in die Flasche reicht. Durch Eingiefsen von Wasser in die weitere Röhre bewerkstelligt man das Ausströmen der ozonisirten Luft durch die engere Röhre. So lange diese nicht erhitzt ist, zeigt die ausströmende Luft den dem ozonisirten Sauerstoff eigenthümlichen Geruch, die Reaction auf das Reagenspapier u. s. w.; stellt man aber eine brennende Weingeistflamme unter die Ausströmungsröhre, so verschwindet der Geruch u. s. w., um natürlich nach stattgefundener Abkühlung der Röhre sofort wieder einzutreten.

Wäre in unserer Luft nicht reiner ozonisirter Sauerstoff, sondern das Hydrat desselben HO^3 enthalten, so müfste man annehmen, dafs die Wärme zweierlei Wirkungen hervorbringe, eine Zerlegung dieses Hydrates oder Superoxydes in Wasser und ozonisirten Sauerstoff und eine Ueberführung des letzteren in gewöhnlichen Sauerstoff.

Den Temperaturgrad, bei welchem die Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffes in gewöhnlichen bewerkstelligt wird, haben weder ich noch Andere genau ermittelt; meinen Beobachtungen gemäfs liegt diese Temperatur jedenfalls unter derjenigen der dunkeln Rothgluth.

Nach dem Gesagten dürfte es kaum nöthig seyn, hier noch ausdrücklich zu bemerken, dafs die Eigenschaft des ozonisirten Sauerstoffes, durch Erhitzung in seinen gewöhnlichen Zustand sich zurückführen zu lassen, auch der nächste

Grund ist, wefshalb bei höherer Temperatur der gewöhnliche Sauerstoff nicht ozonisirt werden kann.

Physikalische Eigenschaften des ozonisirten Sauerstoffes.

Cohärenzverhalten. — Da es noch nicht gelungen ist, den ozonisirten Sauerstoff rein darzustellen, und wir nur Gemenge desselben mit gewöhnlichem Sauerstoff-, Wasserstoff- oder Stickgas kennen, von denen er nur einen äufserst kleinen Bruchtheil ausmacht, so läfst sich auch über dessen Cohäsionsverhältnisse : specifisches Gewicht u. s. w. nichts sagen; aus dem Umstande indessen, dafs die besagten Gemenge selbst bei grofser Kälte immer noch riechen und die unten erwähnten chemischen und volta'schen Reactionen zeigen, läfst sich auf die Luftförmigkeit des ozonisirten Sauerstoffes schliefsen und vermuthen, dafs er wie der gewöhnliche Sauerstoff eine beständige Gasart sey.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der Ueberführung der verschiedenen Zustände des Sauerstoffes in einander auch eine Veränderung des specifischen Gewichtes dieses Gases zur Seite geht, weil bei allen bis jetzt bekannten allotropischen Modificationen eine solche wahrgenommen worden. Es wäre defshalb in theoretischer Hinsicht äufserst wünschenswerth, auf irgend eine Weise das spec. Gewicht des ozonisirten Sauerstoffes mit Sicherheit festzustellen.

So lange wir aber nicht im Stande sind, denselben vollkommen rein darzustellen, welche Aufgabe zu lösen ich mich schon seit vielen Jahren vergeblich bemüht habe, wird es schwer, wo nicht unmöglich seyn, zu dieser so wünschenswerthen Kenntnifs zu gelangen.

Volta'sches Verhalten. — Der ozonisirte Sauerstoff hat in electromotischer Hinsicht die gröfste Aehnlichkeit mit dem Chlor, Brom, Jod, den Superoxyden des Mangans, Bleis, Silbers u. s. w.; denn wird ein reiner Platinstreifen nur

einige Secunden in gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärische Luft gehalten, die mit ozonisirtem Sauerstoff geschwängert sind, so erscheint das Metall negativ polarisirt, wie man sich hiervon mit Hülfe eines empfindlichen Galvanometers leicht überzeugen kann.

Magnetisches Verhalten. — Das gewöhnliche Sauerstoffgas ist bekanntlich paramagnetisch, d. h. magnetisch nach Art des Eisens. Wenn es nun schon an und für sich wahrscheinlich seyn dürfte, dafs mit der Ozonisation des Sauerstoffes auch dessen magnetische Beschaffenheit sich verändere, so liegen einige Thatsachen vor, von welchen im zweiten Abschnitt dieser Abhandlung die Rede seyn wird, und welche der Vermuthung Raum geben, dafs der ozonisirte Sauerstoff, ähnlich dem Chlor, Brom und Jod, diamagnetisch sey.

Dafs die magnetischen Verhältnisse des ozonisirten Sauerstoffes noch nicht durch Versuche ermittelt sind, hat den gleichen Grund, wefshalb wir dessen specifisches Gewicht noch nicht kennen. Vermögen wir einmal den ozonisirten Sauerstoff rein darzustellen, oder wenigstens Gemenge, die ihn viel reichlicher enthalten, als die bisher gewonnenen, so werden die Physiker nicht säumen, uns den Gegenstand durch directe Versuche aufzuklären.

Optisches Verhalten. — Auch über die Beziehungen des ozonisirten Sauerstoffes zum Lichte wissen wir durchaus nichts, ist uns also völlig unbekannt, ob derselbe ein gefärbtes oder farbeloses Gas sey. Gründe, in welche ich hier nicht eintreten kann, lassen mich vermuthen, dafs der reine ozonisirte Sauerstoff, wie das Chlor oder Brom, eine Färbung habe.

Physiologische Eigenschaften des ozonisirten Sauerstoffes.

Derselbe riecht eigenthümlich und widrig, daher sein Name. Stark mit gewöhnlichem Sauerstoff-, Wasserstoff- oder

Stickgas verdünnt, besitzt er ganz und gar den sogenannten electrischen Geruch, möglichst concentrirt riecht er chlorähnlich, ein wenig an Untersalpetersäure erinnernd. Möglichst stark (durch Phosphor) ozonisirte Luft eingeathmet, behelligt bald das Athmen, veranlafst vorübergehende Engbrüstigkeit und reizt und entzündet die Schleimhäute. Kleine Thiere, wie Mäuse, sterben bald in einer solchen Luft. Ein erwachsenes grofses Kaninchen, das ich im Verein mit Herrn Professor Müscher eine Stunde lang ozonisirte Luft unter stetem Wechsel derselben einathmen liefs, starb an den Folgen dieses Versuches unter Symptomen, von denen ich nur so viel hier sagen will, dafs sie denen der Chlorvergiftung sehr gleichen.

Nach einer von mir angestellten Berechnung konnte das Kaninchen während des einstündigen Einathmens höchstens zwei Milligramme ozonisirten Sauerstoffes verbraucht haben, woraus mit Gewifsheit erhellt, dafs der ozonisirte Sauerstoff eine höchst giftige Gasart ist und in ihr (wenn rein) das thierische Leben beinahe augenblicklich vernichtet seyn würde.

Chemische Eigenschaften des ozonisirten Sauerstoffes.

Den chemischen Character desselben kann man im Allgemeinen nicht besser bezeichnen, als dafs man ihn für das kräftigste aller bekannten oxydirenden Agentien erklärt, wie aus der Thatsache erhellt, dafs derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur die Mehrzahl der Materien oxydirt, welche der Aufnahme des Sauerstoffes fähig sind, seyen diese Materien einfach oder zusammengesetzt. Im Nachstehenden sind die hauptsächlichsten Oxydationswirkungen zusammengestellt.

1) Der freie Wasserstoff scheint mit dem ozonisirten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verbinden

zu können, was daraus zu schliefsen ist, dafs jenes Gas vermengt mit ozonisirter Luft, oder mit Sauerstoffgas, das durch electrische Funken ozonisirt worden, den Geruch nicht zerstört, der dem ozonisirten Sauerstoff eigenthümlich ist, wie lange man auch solche Gasgemenge in verschlossenen, mit eingeriebenen Stöpseln versehenen Glasflaschen aufbewahren mag. Anders ist es freilich mit Wasserstoff, der in gewissen Verbindungen, wie z. B. in Schwefelwasserstoff u. s. w., sich befindet, wie weiter unten des Näheren gezeigt werden soll.

2) Kohlenstoff. Läfst man noch so stark ozonisirten Sauerstoff oder gleich beschaffene atmosphärische Luft durch eine mit reinster pulverförmiger Pflanzenkohle gefüllte Röhre gehen, so tritt das Gas geruchlos aus und hat dasselbe sein ungewöhnliches oxydirendes Vermögen verloren, ohne dafs hierbei eine erkennbare Menge von Kohlensäure entstünde. Natürlich verschwindet auch der ozonisirte Sauerstoff augenblicklich, wenn man ein Gas, das ihn enthält, mit Kohlenpulver schüttelt.

Was aus jenem Sauerstoff wird, habe ich noch nicht zu ermitteln vermocht; die Kohle, die ihn zum Verschwinden gebracht, konnte in Nichts von frischer unterschieden werden. Es sieht daher schier aus, als ob die Kohle das Vermögen besäfse, durch blofse Berührung den ozonisirten Sauerstoff in seinen gewöhnlichen Zustand zurückzuführen. Diefs scheint in der That zu geschehen bei dem Thenard'schen Wasserstoffsuperoxyd, welches nach meinem Dafürhalten ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffes ist und bekanntlich durch Kohle in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegt wird, ohne gleichzeitige Bildung von Kohlensäure.

3) Schwefel und Selen. Auf diese Körper scheint der ozonisirte Sauerstoff eben so wenig zu wirken, als auf den freien Wasserstoff; wenigstens finde ich nicht, dafs beim Schütteln fein zertheilten Schwefels oder Selens mit ozonisirter Luft,

der dieser zukommende Geruch verschwindet, oder deren aufserordentliche oxydirende Wirkungen aufgehoben werden, eben so wenig, als dafs eine Bildung von Schwefelsäure u. s. w. stattfände. Wenn aber doch eine derartige Wirkung Platz greifen sollte, so müfste sie jedenfalls mit grofser Langsamkeit erfolgen.

4) Phosphor. Beide Modificationen dieses Körpers vermögen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem ozonisirten Sauerstoff erst zu phosphoriger Säure, dann zu Phosphorsäure sich zu verbinden, mit dem gewöhnlichen Phosphor jedoch viel rascher, als mit dem amorphen. Bei der Oxydation des ersteren wird nicht nur eine Wärmeentbindung, sondern, wie schon bekannt, im Dunkeln auch eine Lichtentwickelung bemerkt, welche Erscheinungen um so lebhafter ausfallen, je reichhaltiger das Gas, in welchem der Phosphor sich befindet, an ozonisirtem Sauerstoff ist. Im reinen ozonisirten Sauerstoffgas würde ohne Zweifel der gewöhnliche Phosphor wie im Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur sich entzünden, was in der That schon in atmosphärischer Luft geschieht, die möglichst stark ozonisirt ist. Hiermit hängt die oben erwähnte Thatsache zusammen, dafs ein Stück Phosphor in eine mit Knallgas gefüllte Röhre gesteckt, die über Wasser steht, bei einer Temperatur von 18 bis 20° bald schmilzt und sich später entzündet. Unter diesen Umständen bildet sich rasch viel ozonisirter Sauerstoff, welcher auf den Phosphor oxydirend einwirkt, und in Folge hiervon bald die zur Schmelzung dieses Körpers erforderliche Wärme entbindet. Eine gleiche Bewandtnifs hat es mit der Entflammung des Phosphors in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur, bewerkstelligt durch rasche Verdünnung des Gasgemenges.

Amorphen Phosphor, auch wenn fein zertheilt, habe ich im Dunkeln nie leuchten sehen, selbst nicht in noch so stark

ozonisirter Luft; dafs er sich aber darin doch, wenn auch langsam, oxydirt, beweist die Thatsache, dafs sie beim Schütteln mit amorphem Phosphorpulver und etwas Wasser geruchlos, und letzteres säuerlich wird.

5) Jod, Brom und Chlor. Der ozonisirte Sauerstoff scheint mit den genannten Körpern Verbindungen eingehen zu können, ähnlich denen, welche die sogenannten Salzbildner selbst unter einander hervorbringen, d. h. Verbindungen, welche nicht sauer, d. h. Jod-, Brom- und Jodsäure sind, aber ein grofses Bleichvermögen besitzen.

Die Verbindung mit Jod ist in der Kälte fest und erscheint als eine gelblich-weifse krystallisirte Substanz, welche sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch verflüchtigt, Dämpfe bildend, die sehr ähnlich dem Chlorjod riechen und die Augen zum Thränenergufs reizen. Mit Wasser behandelt, zerfällt die Verbindung in Jodsäure und freies Jod, woraus auch die Thatsache sich erklärt, dafs eine wässerige Jodlösung beim Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff unter Bildung von Jodsäure sich entfärbt. Alle Substanzen, welche den ozonisirten Sauerstoff bereitwillig aufnehmen, d. h. leicht oxydirbar sind, scheiden aus dieser Verbindung augenblicklich das Jod aus, gerade so, wie dieselben oxydirbaren Materien das Jod aus dem Chlorjod oder Bromjod frei machen.

Von diesem Verhalten kann man sich am bequemsten in folgender Weise überzeugen. Man tränke Streifen weifsen Filtrirpapiers mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Jod, lasse dieselben in der Luft nahezu trocken werden und führe sie dann in eine gröfsere Flasche ein, die möglichst stark durch Phosphor ozonisirte Luft enthält. Die braunen Streifen bleichen sich darin rasch aus, und ist diefs geschehen, so werden sie, wenn sofort mit Phosphor, Zink, Blei, Kupfer u. s. w. bestrichen oder in eine mit

schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff schwach beladene Luft eingeführt, augenblicklich wieder gebräunt, was davon herrührt, dafs das Zink u. s. w. mit dem ozonisirten Sauerstoff besagter Verbindung unter Entbindung von Jod sich chemisch vereinigt. Hat man die so gebleichten Streifen nur kurze Zeit in der freien Luft liegen lassen, so riechen sie nicht mehr, eben so wenig, als dafs sie sich durch Zink u. s. w. noch bräunen lassen, denn das am Papier haftende ozonisirte Jod ist nun verflüchtigt. Dieses Verhalten reicht hin, zu beweisen, dafs die Entfärbung der Jodstreifen, welche in ozonisirter Luft erfolgt, nicht von einer Oxydation des Jods zu Jodsäure herrührt; denn diese Verbindung ist bekanntlich nicht flüchtig und geruchlos.

Bringt man die oben gebleichten und noch stark riechenden Streifen in eine Flasche, so nimmt diese das rasch verdampfende ozonisirte Jod auf, und schüttelt man nach Entfernung des Papiers die Flasche mit einigem Wasser, so bräunt sich dasselbe und wird jodsäurehaltig.

Wegen der grofsen Flüchtigkeit des ozonisirten Jods gelingen die vorhin erwähnten Versuche besser bei kaltem als warmem Wetter. Stellt man sie z. B. bei einigen Graden unter Null an, so sieht man mit blofsem Auge schon das in ozonisirter Luft gebleichte Jodpapier mit einer Unzahl kleiner Krystalle bedeckt, die eben das ozonisirte Jod sind, aber, wie schon bemerkt, selbst bei dieser niedrigen Temperatur noch ziemlich rasch verdampfen. Leider habe ich mir hiervon noch keine solche Menge bereiten können, dafs damit eine Analyse auszuführen gewesen wäre.

Stellt man die Versuche gerade so an, wie angegeben worden, werden aber die Jodpapierstreifen anstatt in stark ozonisirte, in chlor- oder bromhaltige Luft eingeführt, so treten Erscheinungen ähnlich den eben beschriebenen ein: die Streifen bleichen sich, zeigen den widrigen Geruch von

Chlor- oder Bromjod, bräunen sich beim Berühren mit Zink u. s. w., und verlieren diese Eigenschaften, nachdem sie nur kurze Zeit in der Luft gelegen. Es besteht somit eine grofse Aehnlichkeit zwischen Chlor- und Bromjod und der krystallinischen Verbindung, welche bei der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes auf Jod zum Vorschein kommt.

Sehr beachtenswerth und in theoretischer Hinsicht von ganz besonderem Interesse scheint mir die Thatsache zu seyn, dafs der ozonisirte Sauerstoff für sich allein nicht die Jodsäure, sondern eine nicht saure flüchtige Verbindung erzeugt, woraus zu schliefsen seyn möchte, dafs der Zustand des Sauerstoffes, enthalten in beiden Verbindungen, nicht der gleiche sey. Es wäre daher sehr wünschenswerth, das ozonisirte Jod rein und in solcher Menge darzustellen, dafs damit weitere und genauere Untersuchungen vorgenommen werden könnten. Vielleicht würde dasselbe in merklicher Menge erhalten werden, wenn man grofse Quantitäten möglichst stark ozonisirter Luft bei gewöhnlicher Temperatur über jodhaltigen, in einer Röhre eingeschlossenen Asbest strömen und die austretende Luft in ein stark abgekühltes Gefäfs treten liefse, worin sich die unter diesen Umständen gebildeten Dämpfe des ozonisirten Jodes zu der beschriebenen krystallinischen Substanz verdichteten.

6) Stickstoff. Selbst im freien Zustand läfst sich dieses Element durch ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydiren. Wird mit Stickgas vermengter ozonisirter Sauerstoff, also z. B. durch Phosphor stark ozonisirte atmosphärische Luft mit Kalkwasser oder Sodalösung längere Zeit geschüttelt, so verschwindet der ozonisirte Sauerstoff und finden sich in der Flüssigkeit schon nachweisbare Mengen von Kalk- oder Natronnitrat vor, und ich habe es mir die Mühe kosten lassen, auf diese Weise einige Gramme Kalisalpeter zu bilden. Hieraus erhellt, dafs unter dem Einflufs einer kräftigen Basis

der ozonisirte Sauerstoff das Stickgas zu oxydiren vermag, während der gewöhnliche Sauerstoff diefs zu thun nicht im Stande ist.

Die Salpetersäure, welche nach meinen Beobachtungen bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft in kleiner Menge, wie auch nach Cavendish's und Davy's Erfahrungen beim Electrisiren der atmosphärischen Luft und Electrolysiren stickstoffhaltigen Wassers an der positiven Electrode zum Vorschein kommt, rührt nach meinem Dafürhalten ebenfalls von der Oxydation des Stickstoffes her, die nicht durch gewöhnlichen, sondern durch den unter diesen Umständen ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt wird.

Ich zweifle nicht, dafs die spärlich in der Atmosphäre, z. B. im Regenwasser, angetroffene Salpetersäure einen gleichen Ursprung habe, und bin geneigt zu glauben, dafs der Stickstoff überhaupt nur allein durch ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt werden könne, und letzterer somit eine wichtige Rolle bei der sogenannten spontanen Nitrification spiele.

7) Metalle. Mit Ausnahme des Goldes und Platins werden die bekannteren Metalle vom ozonisirten Sauerstoff selbst in der Kälte oxydirt, was schon aus der Thatsache hervorgeht, dafs dieselben im zertheilten Zustande mit ozonisirter Luft geschüttelt letztere beinahe augenblicklich geruchlos machen und ihrer sonstigen Eigenschaften berauben, wobei noch zu bemerken ist, dafs sie sich hierbei bis zum Maximum oxydiren, z. B. das Blei und Silber zum Superoxyd, das Arsen zu Arsensäure.

Selbst im unzertheilten Zustande oxydiren sich einige Metalle im ozonisirten Sauerstoff sehr rasch, unter welchen das Silber sich ganz besonders auszeichnet. Hängt man polirtes Blech von chemisch reinem Silber an Platindraht in

stark ozonisirter Luft auf, so überzieht sich dasselbe nach und nach mit einer schwarzen, leicht ablösbaren Kruste, unter Verschwinden des ozonisirten Sauerstoffes, welche Kruste nichts anderes als Silbersuperoxyd $= AgO^2$ ist. Befeuchtung des Bleches mit Wasser beschleunigt die Oxydation des Metalles.

Bleiblech in gleicher Weise behandelt, überzieht sich mit einer braunen Hülle von Superoxyd.

Da spiegelndes Arsen viel rascher als gleich beschaffenes Antimon in ozonisirtem Sauerstoff sich oxydirt und jenes hierbei in zerfliefsliche farblose Arsensäure, dieses aber in Antimonsäurehydrat übergeht, so lassen sich auch Arsenflecken von Antimonflecken mit Hülfe ozonisirter Luft unterscheiden.

Stark spiegelnde Antimonringe mit Hülfe der Marsh'schen Methode um eine Glasröhre gelegt, verlieren selbst in kräftigst ozonisirter Luft erst nach Tagen ihren Metallglanz und lassen weifse Flecken von weifser Antimonsäure zurück, während ähnliche Arsenringe in derselben Luft rasch, d. h. schon nach 15 bis 20 Minuten, verschwinden, unter Zurücklassen von Arsensäure, welche leicht durch den Geschmack oder durch Lackmuspapier erkannt wird.

8) Schwefelige, phosphorige, salpetrige Säuren werden durch ozonisirten Sauerstoff rasch in Schwefelsäure u. s. w. verwandelt, die Wasserstoffsäuren des Jodes, Schwefels u. s. w. unter Ausscheidung von Jod u. s. w. zerstört und das Ammoniak zu Ammoniaknitrat oxydirt.

9) Die beiden Bestandtheile einer grofsen Anzahl von Schwefelmetallen werden in ozonisirtem Sauerstoff rasch oxydirt, d. h. in Sulfate übergeführt.

Hängt man Streifen weifsen Filtrirpapiers, das man vorher auf geeignete Weise mit Schwefelblei, Schwefelkupfer

u. s. w. behaftet hat, in feuchter und stark ozonisirter Luft auf, so werden sie vollkommen und rasch gebleicht.

10) Aus den meisten Jodmetallen scheidet der ozonisirte Sauerstoff augenblicklich Jod aus, gerade so, wie diefs das Chlor thut, z. B. aus dem Jodkalium, Jodzink u. s. w., welche Salze bei längerer Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes gänzlich zersetzt werden, unter Bildung von Jodaten. Bei dieser Reaction ist es eine bemerkenswerthe Thatsache, dafs ein Aequivalent Jodkalium nicht sofort mit 6 Aeq. ozonisirten Sauerstoffes zu einem Aeq. Kalijodat sich verbindet, wie z. B. ein Aeq. Schwefelblei mit 4 Aeq. ozonisirten Sauerstoffes sofort zu einem Aeq. Bleisulfat sich vereinigt, sondern erst Jod ausgeschieden wird. Schüttelt man z. B. fünfzig Gramme einer Jodkaliumlösung, die etwa 4 pC. Salz enthält, mit 30 Liter möglichst stark durch Phosphor ozonisirter Luft, so verschwindet der in ihr enthaltene ozonisirte Sauerstoff augenblicklich und erhält man eine schon ziemlich stark braun gefärbte Flüssigkeit, welche Färbung von freiem, in der Jodkaliumsolution gelösten Jod herrührt und nicht wieder verschwindet. Es fragt sich nun, was denn aus dem Kalium geworden, das an das freigewordene Jod gebunden war, denn zu Kali kann es wohl nicht oxydirt worden seyn, da dieses mit freiem Jod nicht zusammen hätte bestehen können und sich gleiche Aequivalente beider Substanzen in Jodate und Jodmetall umgesetzt haben würden. Ich weifs auf diese Frage noch keine genügende Antwort zu geben, habe aber früher schon die Meinung ausgesprochen und Gründe dafür angegeben, dafs es ein Kaliumsuperoxyd, das in Wasser löslich, von KO^3 verschieden sey und wahrscheinlich mit Jod zusammen bestehen könne.

Einer dieser Gründe ist die Thatsache, dafs Kalihydrat längere Zeit an der Luft geglüht die Eigenschaft erlangt, nachdem es erst in Wasser gelöst und dann mit Jodkalium

nebst etwas Stärkekleister versetzt worden, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich tief zu bläuen, und dafs Jodkalium, ebenfalls stark und längere Zeit an der Luft geglüht (wobei bekanntlich etwas Jod frei wird) und in Wasser gelöst, bei Zusatz von Kleister und verdünnter Schwefelsäure augenblicklich blau wird, welche Reaction ungeglühtes und jodatfreies Jodkalium nicht veranlafst. Die unter diesen Umständen erfolgende Jodausscheidung vermag ich mir nur aus einem vorhandenen Kaliumsuperoxyd zu erklären. Würde diese Ansicht richtig seyn, so bildete der ozonisirte Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Jodkalium besagtes Kaliumsuperoxyd unter Ausscheidung von Jod, welche beide Materien sich in der Flüssigkeit lösten; bei fortgesetzter Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff oxydirte sich das freie Jod zu Jodsäure, welche auf das vorhandene Superoxyd wirkend, einen Theil Sauerstoff von diesem ausschiede und auf noch unzersetztes Jodkalium übertrüge, in Folge dessen ebenfalls freies Jod zum Vorschein käme. Dafs ein Aequivalent Jodkalium durch sechs Aequivalente ozonisirten Sauerstoffes endlich in ein Aequivalent Kalijodat verwandelt werden müfste, falls kein Jod verloren ging, ist leicht einzusehen. Nach Baumert würde der ozonisirte Sauerstoff sogar Chlormetalle unter Ausscheidung von Chlor zu zersetzen vermögen, was ich bis jetzt selbst noch nicht beobachtet habe, obgleich von mir über das Verhalten des ozonisirten Sauerstoffes zu den Chloriden schon vor vielen Jahren Versuche angestellt wurden.

Es ist kaum nöthig, hier zu wiederholen, dafs auf der Fähigkeit des ozonisirten Sauerstoffes, selbst aus ungelöstem Jodkalium Jod abzuscheiden, das Reagenspapier beruht, dessen in diesem Aufsatz schon so oft Erwähnung geschehen; ich finde jedoch nicht für überflüssig, einige Worte über seine Bereitung zu sagen.

Ein Theil reinen Jodkaliums (d. h. eines solchen, dessen stark verdünnte, mit etwas Stärkekleister versetzte Lösung bei Zusatz einiger Tropfen reiner und ebenfalls stark verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure anfangs wenigstens farblos bleibt), 10 Theile Stärke und 200 Theile Wasser werden zum dünnen Stärkekleister aufgekocht. Nachdem derselbe durch Leinwand geseiht worden, taucht man in ihn Viertelbogen weifsen Filtrirpapiers ein, hängt diese an ausgespannten Bindfaden in einem verschlossenen Zimmer zum Trocknen auf, schneidet sie nachher in Streifen von 4″ Länge und ⅛″ Breite und bewahrt letztere in verschlossenen Flaschen oder Kapseln auf.

Will man solche Streifen als Reagens auf ozonisirten Sauerstoff benützen, so werden sie erst mit destillirtem Wasser befeuchtet und dann in das Gefäfs eingeführt, worin man die Anwesenheit ozonisirten Sauerstoffes vermuthet. Aus dem Weifsbleiben oder Blauwerden wird auf die An- oder Abwesenheit des ozonisirten Sauerstoffes geschlossen, falls man sich für überzeugt halten kann, dafs in dem Gefäfs keine andere, das Reagenspapier ebenfalls bläuende Luft- oder Dampfart, z. B. Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. vorhanden ist. Das mehr oder weniger des vorhandenen ozonisirten Sauerstoffes wird natürlich durch die raschere oder langsamere Bläuung des Reagenspapiers angezeigt, wobei ich noch bemerken will, dafs mit Hülfe besagten Papiers selbst noch so kleine Mengen ozonisirten Sauerstoffes, z. B. in atmosphärischer Luft, nachgewiesen werden können, dafs dieselben selbst dem so feinen Reagens der Nase entgehen. Und eben hierauf gründet sich meine Vorrichtung, die ich Luftozonometer genannt habe.

11) Die Hydrate der Oxyde des Bleis, Kobalts, Nickels und des Manganoxyduls werden in ozonisirtem Sauerstoff in Superoxyd verwandelt, was man am leichtesten bewerkstelligt,

wenn man mit diesen Hydraten behaftete Streifen von Filtrirpapier in stark ozonisirter Luft aufhängt. Die Umwandlung derselben in Superoxyd wird an der Farbenveränderung bemerkt.

12) Die Lösungen der Oxydulsalze des Eisens, Zinns und Mangans nehmen rasch den ozonisirten Sauerstoff auf, in Folge dessen das Oxydul in Oxyd oder Superoxyd übergeführt wird. Letzteres ist bei den Manganoxydulsalzen der Fall, und es kann aus einer Lösung z. B. von gewöhnlichem Mangansulfat alles Oxydul in Form von Superoxydhydrat ausgeschieden werden, indem man dieselbe mit einer hinreichenden Menge ozonisirter Luft behandelt. Und weil der ozonisirte Sauerstoff selbst noch auf das feste Salz wirkt, so läſst sich auch von demselben durchdrungenes Papier als noch ziemlich empfindliches Reagens gebrauchen. Zu diesem Behufe tauche ich Streifen von möglichst weiſsem Filtrirpapier in eine Mangansulfatlösung ein, die 2 pC. des krystallisirten Salzes enthält und trockne sie. Solche Streifen in stark ozonisirte Luft eingeführt, zeigen schon nach einer halben Minute eine deutliche Färbung und werden in kurzer Zeit dunkel gelbbraun. Eine Schrift oder Zeichnung mit Mangansulfatlösung ausgeführt, wird daher sichtbar, wenn man sie in ozonisirte Luft bringt. Der Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure ausgesetzt, verschwindet die braune Schrift oder Zeichnung augenblicklich, weil unter diesen Umständen das Mangansuperoxydhydrat wieder in farbloses Mangansulfat übergeführt wird. Natürlich kommt sie bei wiederholter Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes aufs Neue zum Vorschein. Da chlor-, brom- oder untersalpetersäurehaltige Luft das Mangansulfatpapier nicht merklich bräunen, so kann man dasselbe als specifisches Reagens auf ozonisirten Sauerstoff betrachten und würde deſshalb dem Jodkaliumstärke-

papier vorzuziehen seyn, wenn jenes eben so empfindlich wie dieses wäre.

13) Das basisch-essigsaure Bleioxyd wird durch ozonisirten Sauerstoff in neutrales übergeführt, unter Umwandlung eines Theiles des Oxydes in braunes Superoxyd. Mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft aufgehangen werden erst gelb und dann tiefbraun, welche Färbung von Bleisuperoxyd herrührt.

14) Kaliumeisencyanür im festen wie im gelösten Zustande wird durch ozonisirten Sauerstoff in das rothe Cyanid verwandelt, unter Bildung von Kali, woher es kommt, daſs noch so stark ozonisirte Luft mit der Lösung des Cyanürs geschüttelt augenblicklich ihren Geruch verliert und letztere tief gelb sich färbt und stark alkalisch reagirt. Selbst ein Krystall des gelben Salzes in stark ozonisirter Luft aufgehangen, wird morgenroth und naſs in Folge der Bildung des Cyanids und Ausscheidung des Krystallwassers, in welchem das entstandene Kali sich löst.

15) Auf die meisten organischen Materien wirkt der ozonisirte Sauerstoff oxydirend ein, in denselben eine Reihe von Veränderungen veranlassend, die bis jetzt noch nicht näher ermittelt worden sind, es aber zu seyn verdienen.

Noch so stark ozonisirte Luft mit gelöstem Leim, Eiweiſs, Blut, Sägspähnen u. s. w. geschüttelt, verliert augenblicklich ihren eigenthümlichen Geruch, wie auch die Fähigkeit Jodkaliumstärkepapier zu bläuen u. s. w. Fein zertheilte Stärke in einen mit stark ozonisirter Luft gefüllten Ballon gebracht, entwickelt nach und nach einen sehr angenehmen Apfelgeruch. Die gefärbten organischen Substanzen werden durch ozonisirten Sauerstoff wie durch Chlor gebleicht. Hängt man z. B. durch Indigolösung gefärbte Leinwandstreifen in stark ozonisirter Luft auf, so werden sie bald völlig weiſs,

wie auch das mit der gleichen Lösung gebläute Wasser beim Schütteln mit solcher Luft augenblicklich entfärbt wird.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, dafs eine frische Lösung von Guajak in Weingeist, die nur $\frac{1}{1000}$ des Harzes enthält, beim Zusammenbringen mit ozonisirtem Sauerstoff sich tief bläut, welche Färbung jedoch bald wieder verschwindet.

Meine Untersuchungen über das Guajak haben mich zu dem Ergebnifs geführt, dafs dieses Harz zum ozonisirten Sauerstoff sich ähnlich verhält, wie die Stärke zum Jod. Es giebt ozonisirtes Guajak, wie jodirte Stärke, und diese Verbindungen gleichen sich in mehr als einer Beziehung. Beide sind blau gefärbt, und wie die Jodstärke bereitwilligst ihr Jod an eine grofse Anzahl oxydirbarer Materien abgiebt und dadurch entbläut wird, so läfst sich auch der mit Guajak vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff auf die gleichen Materien übertragen, was ebenfalls Entbläuung zur Folge hat. Feine Zinkfeile z. B. entbläut die wässerige Jodstärke beim Schütteln unter Bildung von Jodzink; dasselbe Metallpulver entbläut auch die durch ozonisirten Sauerstoff gefärbte Guajaktinctur unter Bildung von Zinkoxyd. Wässerige, durch Jod gebläute Stärke entfärbt sich allmälig von selbst, indem das Jod auf dieselbe verändernd einwirkt und sich in Jodwasserstoffsäure verwandelt; eben so entbläut sich von selbst das in Weingeist gelöste ozonisirte Guajak, in Folge der oxydirenden Wirkung, welche der ozonisirte Sauerstoff auf die Bestandtheile des Harzes hervorbringt, wodurch ebenfalls der chemische Bestand desselben verändert wird. Und auch in der grofsen Empfindlichkeit gegen Jod und ozonisirten Sauerstoff gleichen sich Stärke und Guajak, denn Weingeist, der nur ein Halb Milliontel besagten Harzes enthält, wird durch ozonisirten Sauerstoff noch merklich gebläut.

Schliefslich sey noch bemerkt, dafs der ozonisirte Sauerstoff vom Wasser gar nicht oder doch nur in äufserst geringen Mengen aufgenommen wird.

Gewichtsbestimmung des in Gasgemengen enthaltenen ozonisirten Sauerstoffes.

Um die in einem gegebenen Luftvolumen vorhandene Menge ozonisirten Sauerstoffes dem Gewichte nach zu bestimmen, bediene ich mich schon seit Jahren der Indigolösung, und vielfache Versuche haben mich überzeugt, dafs dieses Mittel rasch zum Ziele führt; denn mit Hülfe desselben läfst sich der Gehalt einiger Liter Luft an ozonisirtem Sauerstoff in wenigen Minuten bis zu einen kleinen Bruchtheil eines Milligrammes bestimmen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Dieses Verfahren beruht auf dem Vermögen des ozonisirten Sauerstoffes, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau mit chlorähnlicher Energie zu zerstören (welches Vermögen dem gewöhnlichen Sauerstoff nicht zukommt), wie auch auf der Eigenschaft der Indigotinctur in kleinen Mengen schon verhältnifsmäfsig grofse Volumina Wassers zu bläuen.

Zu unserem Zwecke ist vor Allem eine genau titrirte Indigolösung erforderlich, und ich finde es bequem, eine solche anzuwenden, von welcher zehn Gramme durch einen Milligramm ozonisirten Sauerstoffes zerstört werden.

Um mir dieselbe zu bereiten verfahre ich in folgender Weise. 100 Gramme Indigolösung (nach der Berzelius'schen Vorschrift bereitet) werden mit der gleichen Menge Salzsäure vermischt und nahezu bis zum Sieden erhitzt. In das erwärmte Gemisch giefse ich unter Schütteln in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung chlorsauren Kalis von bekanntem Salzgehalt (ein Tausendtel), bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind z. B. 100 Milligramme des Chlorates zur

Zerstörung der Indigolösung verbraucht worden, so darf man annehmen, dafs diese Wirkung (mittelbar wenigstens) von den in der verbrauchten Salzmenge enthaltenen 39 Milligrammen Sauerstoff hervorgebracht worden sey und somit ein Milligramm desselben $\frac{100}{39}$ Gramme der geprüften Indigotinctur zu zerstören vermöge.

Um nun diese Tinctur so zu titriren, dafs genau zehn Gramme derselben durch ein Milligramm Sauerstoff entbläut werde, vermische ich 100 Theile besagter Indigolösung mit 290 Theilen Wasser und bewahre die Probeflüssigkeit in gefüllten und verschlossenen Flaschen zum Gebrauche auf.

Soll die Menge des ozonisirten Sauerstoffes bestimmt werden, welcher in der Luft eines z. B. 30 Liter fassenden Ballons enthalten und darin mit Hülfe des Phosphors möglichst reichlich erzeugt worden ist, so wiege ich 300 Gramme Probeflüssigkeit ab, hiervon etwa die Hälfte in das die ozonisirte Luft enthaltende Gefäfs giefsend. Der Ballon wird etwa eine Minute lang tüchtig geschüttelt, dann eine Probe von der Flüssigkeit herausgenommen, um zu sehen, ob diese entfärbt. Ist diefs der Fall, so führe ich einen feuchten Streifen meines Reagenspapiers in das Gefäfs ein, und färbt sich derselbe noch blau, so giefst man weitere Indigolösung in den Ballon und verfährt wie vorhin angegeben. Nach wenigen Operationen dieser Art wird aller ozonisirte Sauerstoff verschwunden seyn, was man an dem Weifsbleiben des Jodkaliumstärkepapiers erkennt, und in der Menge der hierbei zerstörten Indigotinctur werden wir auch das Mafs für den im Ballon vorhanden gewesenen ozonisirten Sauerstoff haben, dessen Aequivalentzahl wir derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffes gleich setzen dürfen. Sind genau z. B. 250 Gramme der Probeflüssigkeit entbläut worden, so wird das Gewicht des ozonisirten Sauerstoffes, welcher diese Wirkung hervor-

gebracht, $\frac{250}{10}$ Milligramme betragen, wobei aber, wie man sieht, der ozonisirten Luft, welche durch das Volumen der verbrauchten 250 Gramme Probeflüssigkeit verdrängt werden, keine Rechnung getragen ist.

Will man diesen Fehler vermeiden, so hat man nur gleich anfänglich in die Flasche mehr Probeflüssigkeit zu gieſsen, als hiervon muthmaſslich von dem vorhandenen ozonisirten Sauerstoff zerstört wird und das Volumen der angewendeten Tinctur von demjenigen der Flasche abzuziehen.

Hat man sich durch das Reagenspapier überzeugt, daſs aller ozonisirte Sauerstoff von der Indigolösung aufgenommen worden ist, so gieſse man diese in ein kleines Gefäſs, versetze sie mit Salzsäure, erhitze das Gemisch und füge so viel einer titrirten Lösung chlorsauren Kalis hinzu, bis die Probeflüssigkeit braungelb geworden.

Aus der Menge des hierbei verbrauchten Chlorates findet man leicht die Menge der Indigolösung, welche der ozonisirte Sauerstoff unzerstört gelassen hat, und somit auch die Menge der vom ozonisirten Sauerstoff entbläuten Indigotinctur.

Hätte man z. B. 500 Gramme Probeflüssigkeit bei einem Versuche angewendet und würden zur völligen Entbläuung derselben noch 50 Milligramme chlorsauren Kalis erforderlich gewesen seyn, so hätten die in dieser Salzmenge enthaltenen 19,5 Milligramme Sauerstoff $10 \times 19{,}5 = 195$ Gramme Indigolösung, und folglich der ozonisirte Sauerstoff $500 - 195 = 305$ Gramme der Probetinctur zerstört, und folglich betrüge die Menge dieses ozonisirten Sauerstoffes selbst $\frac{305}{10} = 30{,}5$ Milligramm.

Betrüge das auf die Temperatur von 0° und den Barometerstand von 76 Centimeter zurückgeführte Volumen der geprüften Luft 30 Liter und das Gewicht des darin gefundenen ozonisirten Sauerstoffes 30 Milligramm, so enthielte

diese Luft dem Gewicht nach $\frac{1}{1298}$ ozonisirten Sauerstoffes, da unter den angegebenen Umständen ein Liter atmosphärischer Luft 1298 Milligramme wiegt und auf diese Luftmenge ein Milligramm ozonisirten Sauerstoffes kommt. Da meine titrirte Normalindigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläut ist, so läfst sie sich noch stark verdünnen, um immer noch auffallend gefärbt zu erscheinen. Ich gebrauche daher noch zwei andere verdünntere Flüssigkeiten, die so titrirt sind, dafs 10 Gramme der einen durch $\frac{1}{10}$ Milligramm Sauerstoff und 10 Gramme der andern Flüssigkeit durch $\frac{1}{100}$ Milligramm Sauerstoff entbläut werden.

Man sieht leicht ein, dafs mit Hülfe dieser verdünnteren Probeflüssigkeiten noch kleine Bruchtheile eines Milligrammes ozonisirten Sauerstoffes, der zehnte, hundertste, ja selbst noch der vierhundertste Theil eines Milligrammes sich bestimmen lassen.

Diese stark verdünnten Flüssigkeiten wende ich an, wenn es sich darum handelt, kleinere und sehr schwach ozonisirte Luftvolumina auf ihren Gehalt an ozonisirtem Sauerstoff zu prüfen. Schüttle ich z. B. ein Liter schwach ozonisirter Luft mit der verdünntesten Probeflüssigkeit und finde ich, dafs hiervon fünf Gramme oder $2\frac{1}{2}$ Gramme entbläut werden, so schliefse ich hieraus, dafs das Gewicht des vorhandenen ozonisirten Sauerstoffes $\frac{1}{200}$ oder $\frac{1}{400}$ eines Milligrammes betrage.

Vermittelst des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues lassen sich eine Reihe den ozonisirten Sauerstoff betreffender Thatsachen ermitteln, zu deren Kenntnifs wir wohl ohne diesen Farbstoff nicht gelangen könnten. So z. B. habe ich gefunden, dafs atmosphärische Luft, die ein Halbmilliontel ozonisirten Sauerstoff enthält, nach diesem noch deutlich riecht, ungefähr eben so stark, wie die Luft in der Nähe einer Metallspitze, aus welcher lebhaft Electricität in die

Luft strömt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dafs der bezeichnete Verdünnungsgrad noch ziemlich weit von der Grenze der Riechbarkeit entfernt ist, wefshalb man wohl nicht zu weit gehen wird, wenn man annimmt, dafs noch ein Milliontel ozonisirten Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft enthalten, durch die Nase erkannt werden kann.

Mit Hülfe der Indigolösung habe ich ebenfalls die Menge Sauerstoff ermittelt, welche ein gegebenes Gewicht gewöhnlichen Phosphors bei seiner Berührung mit atmosphärischer Luft zu ozonisiren vermag, und gefunden, dafs diese Menge 0,430 von derjenigen des Phosphors sey, in welcher Zahl aber der Theil des ozonisirten Sauerstoffes nicht begriffen ist, der diesen Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt. Diese Bestimmung wurde einfach so bewerkstelligt, dafs ein Decigramm Phosphor mit meiner stärkern titrirten Indigolösung in einer geräumigen lufthaltigen Kochflasche auf etwa 50° erwärmt und unter jeweiliger Lufterneuerung so lange geschüttelt wurde, bis aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt war. Unter diesen Umständen wurden 430 Gramme besagter Indigotinctur zerstört, was 43 Milligramm ozonisirten Sauerstoffes voraussetzt.

Mittelst der gleichen Bestimmungsmethode habe ich gefunden, dafs die atmosphärische Luft durch Phosphor so stark mit ozonisirtem Sauerstoff beladen werden kann, dafs sie ein $\frac{1}{1800}$ dieses oxydirenden Agens enthält.

Basel im Anfang December 1853.

Untersuchungen über die Arsenäthyle;

von *Hans Landolt*,
Assistent am chemischen Laboratorium in Breslau *).

Das Kakodyl C_4H_6As läfst sich, wie bekannt, als eine Verbindung von 1 Atom Arsenik mit 2 Atom Methyl betrachten; es war demnach von Interesse, zu erfahren, ob nicht eine entsprechende Aethylverbindung, und zwar unmittelbar durch Vereinigung von Arsenik mit Aethyl erhalten werden könne. Die Untersuchung hat nicht nur diese Voraussetzung bestätigt, sondern aufserdem noch zwei andere Radicale, welche dem Stibäthyl $SbAe_3$ und Stibmethylium $SbMe_4$ correspondiren, kennen gelehrt. Es sind demnach die neuen Verbindungen folgende :

1) $As\,(C_4H_5)_2$ = Arsenbiäthyl,
2) $As\,(C_4H_5)_3$ = Arsentriäthyl,
3) $As\,(C_4H_5)_4$ = Arsenäthylium.

Die vorliegende Abhandlung hat nur den Zweck, die angegebenen drei Radicale festzustellen, und dieselben in Beziehung auf ihre Verbindungsverhältnisse zu characterisiren. Eine vollständige Uebersicht über die Verbindungen der Arsenäthyle werde ich erst später, wenn die Untersuchung weiter vorgeschritten seyn wird, geben können.

Das Material zur Darstellung der Arsenäthyle ist Jodäthyl und Arseniknatrium. Das erstere wird auf die bekannte Weise erhalten, indem man Jod in Weingeist löst, die Lösung in einem Kolben mit etwas Phosphor bis zum Schmelzen

*) Aus seiner Inauguraldissertation (Untersuchungen über die Arsenäthyle, Breslau, 1853) vom Verfasser mitgetheilt.

desselben erwärmt, und hierauf so lange schüttelt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Dieselbe wird nun in einen andern Kolben abgegossen, eine neue Portion Jod darin gelöst, und wieder auf den Phosphor zurückgebracht. Man wiederholt diefs so lange, bis die Flüssigkeit stark raucht, wozu doppelt so viel Jod nöthig ist, als man Weingeist dem Gewichte nach angewandt hat. Die ganze Operation mufs schnell von statten gehen; in einer Stunde kann man leicht 1 bis 1½ Pfund Jod in die Verbindung überführen. Wird die Flüssigkeit dabei zu heifs; so kühlt man den Kolben durch kaltes Wasser ab. Nach beendigter Einwirkung läfst man das Ganze 12 Stunden stehen, wobei sich das Jodäthyl schon gröfstentheils abscheidet, und destillirt dann dasselbe aus dem nämlichen Kolben auf dem Wasserbade ab. Das erhaltene Jodäthyl enthält gewöhnlich eine kleine Menge phosphoriger Säure, es nimmt daher noch etwas Jod auf und entfärbt sich damit; ist es vollkommen gesättigt, so wird es mit Wasser geschüttelt, damit destillirt und das Destillat über Chlorcalcium rectificirt. Man erhält hierbei dem Gewichte nach eben so viel Jodäthyl als Jod angewandt wurde, ein Theil Jod geht immer durch Bildung von Jodwasserstoffsäure und Verflüchtigung von Jodäthyl während der Operation verloren. Zu einer Darstellung wurden gewöhnlich 1 bis 1½ Pfund Jod in Arbeit genommen.

Was das Arseniknatrium betrifft, so kann dieses nur auf directem Wege erhalten werden; eine Menge Versuche, dasselbe auf andere Weise darzustellen, gaben sämmtlich unbefriedigende Resultate. Vollkommen reines metallisches Arsenik wird fein zerrieben, wobei das Stäuben durch Benetzung mit Weingeist verhindert werden kann. Das trockne Pulver bringt man in einen Porcellantiegel, welcher mit einem Deckel verschlossen wird, und setzt das Ganze in einen gröfseren, ebenfalls gut verschliefsbaren hessischen Tiegel.

Dieser wird nun in einem sehr gut ziehenden Ofen schwach erhitzt; sobald sich Arsenikdämpfe zeigen, nimmt man die Kohlen ganz weg, öffnet die beiden Tiegel und wirft einige erbsengrofse Stücke Natrium auf das Arsenik, wo dann die Verbindung sogleich unter starker Feuererscheinung von statten geht. Ist dieselbe beendigt, so bringt man aufs Neue Natrium hinzu, rührt mit einem eisernen Stabe um, und setzt diefs so lange fort, bis die Masse anfängt flüssig zu werden. Hierzu ist auf 1 Theil Arsenik ungefähr 1 Theil Natrium nothwendig. Die Einwirkung ist oft so heftig, dafs einzelne Theile der Legirung brennend herumgeworfen werden; man mufs daher die Tiegel gleich nach dem Eintragen des Natriums zu bedecken suchen; auch ist es sehr vortheilhaft, die Natriumstücke sammt dem anhängenden Steinöl, in welchem sie aufbewahrt wurden, anzuwenden und sie nicht vorher abzutrocknen; das Steinöl entzündet sich und hält die Luft ziemlich vollständig ab. Man mufs überhaupt den Zutritt der Luft sehr zu vermeiden suchen, und die ganze Operation möglichst schnell ausführen, indem sonst leicht ein bedeutender Theil der Legirung unter Verbreitung eines dicken Rauchs von arseniger Säure verbrennt. Nach beendigter Einwirkung läfst man die Masse langsam erkalten, zerschlägt hierauf den Tiegel, und bringt die Legirung stückweise in gut verschliefsbare Flaschen, die man noch mit Quarzsand vollfüllt, auf welche Weise sich das Arseniknatrium ziemlich lange hält. Dasselbe besitzt auf den frischen Bruchflächen ein krystallinisches Gefüge und eine silberweifse Farbe, an der Luft oxydirt es sich aber sehr bald und wird grau. Oft ist ein Theil der Masse ganz amorph und zeigt eine leberbraune Farbe; solche Stücke sind indefs in ihren übrigen Eigenschaften der metallglänzenden Legirung ganz gleich und daher ebenfalls zu gebrauchen. Das Arseniknatrium ist spröde und läfst sich leicht pulvern. Bringt man dasselbe mit Wasser

zusammen, so entwickelt es lebhaft Arsenikwasserstoffgas; auch schon in feuchter Luft findet diefs statt, es erfordert daher eine vorsichtige Behandlung. — Was die Zusammensetzung des Arseniknatriums betrifft, so sollen darüber später Angaben folgen; auf synthetischem Wege kann dieselbe nicht bestimmt werden, weil, wenn auch die Bestandtheile vorher gewogen wurden, doch oft nicht alles Arsenik in die Legirung eingeht oder ein Theil des Natriums ohne sich zu verbinden verbrennt. Ueber den Einflufs, welchen die Zusammensetzung des Arseniknatriums auf diejenige der Arsenäthyle hat, kann ich daher noch nichts Bestimmtes mittheilen.

In Beziehung auf die Analyse der folgenden arsenikhaltigen organischen Verbindungen bemerke ich im Allgemeinen, dafs die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf die gewöhnliche Weise durch Verbrennung mit Kupferoxyd, welchem etwas chlorsaures Kali beigemischt war, vorgenommen wurde. Dieselbe ging bei den meisten Substanzen ohne besondere Hindernisse von statten; kleine Explosionen, welche zuweilen im Innern der Verbrennungsröhre eintraten, waren ohne Einflufs. In den vorderen Theil der Röhre wurden stets Kupferspähne gebracht, um den überschüssigen Sauerstoff, sowie bei der Verbrennung der Jodverbindungen das Jod zurückzuhalten.

Sehr bedeutende Schwierigkeiten bot die Arsenikbestimmung dar. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Verbindungen nur sehr unvollständig, so dafs man auf diesem Wege zu gar keinem Ziele gelangt. Es wurde die erstere sodann auf die Weise ausgeführt, dafs man die Substanz mit reinem Zinkoxyd ganz wie bei einer Elementaranalyse verbrannte; dabei wurde der vordere Theil der langen Verbrennungsröhre, welcher zur Regulirung der Operation ein mit Wasser gefüllter Kugelapparat vorgeschaltet war, einige Zoll

aus dem Ofen hervorstehen gelassen. Nach beendigter Verbrennung behandelte man den Inhalt der Röhre mit verdünnter Salzsäure, worin sich das Zinkoxyd auflöste und metallisches Arsenik nebst Kohle zurückblieb. Durch Erwärmen mit Königswasser wurde dieses Arsenik sowohl, wie dasjenige, welches sich an die Wandungen der Verbrennungsröhre als Metallspiegel angelegt hatte, aufgelöst, die gesammten Lösungen vereinigt, und daraus das Arsenik durch Schwefelwasserstoff gefällt. In dem auf einem gewogenen Filter gesammelten Schwefelarsenik konnte sodann auf die gewöhnliche Weise der Schwefel bestimmt, oder das Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden. Nach dieser Methode wurden eine Menge Arsenikbestimmungen ausgeführt, welche indefs trotz aller Sorgfalt doch bisweilen bedeutende Differenzen gaben. Der Grund lag hauptsächlich darin, dafs aus der gemeinschaftlichen Lösung von Zink und Arsenik, in welcher das letztere gegen das Zink in sehr geringer Menge vorhanden war, beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff neben Schwefelarsenik auch etwas Schwefelzink gefällt wurde, die Arsenikbestimmungen fielen daher meist zu hoch aus.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, das Arsenik auf andere Weise zu bestimmen, blieb ich endlich bei der Methode stehen, welche Löwig und Schweizer angewandt hatten, um die Menge des Antimons im Stibäthyl zu finden. Die Verbindung wurde in den hintern Theil einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre gebracht, dieselbe ganz mit reinem Quarzsand vollgefüllt, und sodann wie bei einer Elementaranalyse die Dämpfe der Verbindung über den im vordern Theile der Röhre vorher glühend gemachten Quarzsand geleitet. Die Zersetzung ging immer vollständig von statten, und das Arsenik schied sich als glänzender Metallspiegel aus. Die Stücke der Röhre, an welche sich derselbe angelegt

hatte, sowie der Quarzsand, wurden hierauf mit Königswasser behandelt, was in einem passenden Apparate geschah, in welchem eine Verflüchtigung von Chorarsenik nicht stattfinden konnte, und endlich aus der Lösung das Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Diese Methode, welche ich erst in letzter Zeit anwandte, giebt die besten Resultate, und ich werde sie bei den Arsenikbestimmungen, welche ich für einige der folgenden Verbindungen in einer spätern Abhandlung noch nachzuliefern habe, anwenden.

Die Jodbestimmungen der nur in Alkohol löslichen Jodverbindungen wurden mit salpetersaurem Silberoxyd, welches zuerst in wenig Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert, und hierauf mit viel Weingeist versetzt worden war, ausgeführt. Das Aussüfsen des Jodsilbers geschah zuerst mit Wasser und hierauf mit Weingeist. Auch durch Palladiumlösung wurde das Jod mehrmals gefällt.

Darstellung der Arsenäthyle.

Bei der Darstellung der Arsenäthyle wurden zwei verschiedene Methoden in Anwendung gebracht. Man brachte Arseniknatrium mit Quarzsand gemischt in kleine Kolben, setzte Jodäthyl zu und unterwarf nun nach beendigter Einwirkung entweder die Masse einer trocknen Destillation, auf dieselbe Art, wie diefs bei der Darstellung des Stibäthyls und Stibmethyls geschah, oder man extrahirte den Inhalt der Kolben mit Aether, wodurch die gebildeten organischen Arsenikverbindungen aufgelöst wurden. Diese letztere Methode ist zuerst von Löwig bei der Darstellung der Stannäthyle angewandt worden. — Im Folgenden sind diese beiden Methoden und die Producte, welche dabei erhalten werden, ausführlicher angegeben.

Erste Methode. — Man hält sich eine Anzahl kleine, etwa 3 Unzen fassende Kolben, deren Hals möglichst kurz

seyn mufs, in Bereitschaft. Dieselben werden etwas über ⅓ mit einer Mischung von fein gepulvertem Arseniknatrium und Quarzsand gefüllt, und hierauf gut verkorkt. Das Stofsen der Legirung ist mit Unannehmlichkeiten verbunden, indem dieselbe an der Luft sehr bald Arsenikwasserstoffgas in bedeutender Menge entwickelt; man mufs daher das Pulvern möglichst schnell auszuführen suchen. Für sich allein kann das Arseniknatrium nicht gestofsen werden, indem sehr bald eine Entzündung eintritt, setzt man aber gleich von Anfang an etwas Sand zu, so findet diefs nie statt; auf 1 Theil der Legirung nimmt man 4 bis 5 Theile feinen Quarzsand. Ist ein Kolben gefüllt, so giefst man in denselben so viel Jodäthyl als nöthig ist, um die Masse gehörig zu durchfeuchten, und verbindet denselben sodann mit der Destillationsröhre des von Löwig und Schweizer zur Darstellung des Stibäthyls angegebenen Apparates, welcher vorher vollständig mit Kohlensäure gefüllt werden mufs *). In den Glascylinder desselben werden zwei Fläschchen gestellt, und in eines derselben das untere Ende der Destillationsröhre eingesenkt. Die Masse in dem Kolben erwärmt sich so stark, dafs ein grofser Theil des Jodäthyls sogleich abdestillirt; ist die Einwirkung vorüber, so nimmt man den Kolben ab, giefst nochmals Jodäthyl zu, und wiederholt diefs so oft, als noch eine Einwirkung stattfindet. Es darf dieses Nachgiefsen nicht

*) Zur Füllung des Apparates mit Kohlensäure ist eine den Platinzündmaschinen ähnliche Vorrichtung, wie sie Mohr in seinem Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, erste Auflage, S. 192, angegeben hat, sehr bequem. Dieselbe mufs in einer solchen Gröfse angefertigt seyn, dafs dadurch während mehrerer Stunden ein constanter Strom von Kohlensäure erlangt wird. Das Gas läfst man zuerst durch eine kleine, mit Wasser gefüllte Waschflasche, an welcher sich die Stärke des Stromes leicht beobachten und darnach reguliren läfst, gehen, und hierauf durch eine lange Chlorcalciumröhre.

unterlassen werden, denn wenn auch gleich das erste Mal ein grofser Ueberschufs von Jodäthyl zugesetzt wird, so findet man doch nach beendigter Einwirkung noch sehr viel unzersetztes Arseniknatrium, und die Ausbeute an Arsenäthyl ist nur gering. Den letzten Rest von Jodäthyl treibt man durch gelindes Erhitzen des Kolbens weg. Bei stärkerem Erhitzen destillirt Arsenäthyl, dann hebt man den Deckel des Glascylinders sammt den Röhren etwas empor, und dreht den letztern, bis die Destillationsröhre über das zweite Fläschchen zu stehen kommt, in welches sie hinuntergesenkt wird. Der Zeitpunkt, bei welchem die Fläschchen gewechselt werden müssen, ist leicht zu finden; sobald Arsenäthyl kommt, wird die Destillationsröhre kalt und die Tropfen bilden sich schon im Anfange derselben, während dieser Theil beim Ueberdestilliren des Jodäthyls ganz trocken erscheint und heifs anzufühlen ist. Nach und nach erwärmt man beinahe bis zur Glühhitze; geht nichts mehr über, so nimmt man den Kolben weg und bringt einen neuen an seine Stelle. Es wurden gewöhnlich bei jeder Darstellung 12 bis 15 Kolben verarbeitet, dazu war 1 Pfund Jodäthyl nothwendig, wovon die Hälfte unverändert wieder erhalten wurde; die Ausbeute von Arsenäthyl betrug 2 Unzen. — Nach beendigter Operation hat man im ersten Fläschchen Jodäthyl gemengt mit etwas Arsenäthyl, im zweiten dagegen eine beinahe farblose, manchmal jedoch mit einer rothen Substanz vermengte Flüssigkeit. Dieselbe ist schwerer als Wasser, und besitzt einen unerträglichen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch; an der Luft raucht sie Anfangs sehr stark und entzündet sich dann unter Verbreitung von Dämpfen von arseniger Säure; am leichtesten findet die Entzündung statt, wenn ein Streifen Filtrirpapier damit benetzt wird. — Dieses rohe Product ist ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl.

0,437 Grm. Substanz gaben 0,615 Grm. Kohlensäure = 38,38 pC. Kohlenstoff und 0,334 Grm. Wasser = 8,48 pC. Wasserstoff.

Da das Arsentriäthyl leichter flüchtig ist, als das Arsenbiäthyl, so kann man sich am leichtesten der fractionirten Destillation bedienen, um die beiden Radicale von einander zu trennen. Das rohe Product füllt man in einer Atmosphäre von Kohlensäure in einen kleinen Kolben um, und verbindet denselben mit der Destillationsröhre des oben angegebenen Apparates; in das grofse Glasgefäfs werden mehrere Fläschchen gestellt, welche man durch Drehen desselben der Reihe nach unter die Mündung der Destillationsröhre bringt. Der Kolben mufs mit einem Thermometer, welches bis auf 250° reicht, versehen seyn. Man erhitzt denselben mittelst eines kleinen Sandbades und läfst während der Destillation fortwährend einen starken Strom von Kohlensäure durch den Apparat gehen.

Zu einer solchen fractionirten Destillation wurden 2 Unzen rohes Product verwandt, und dabei das Uebergehende in 5 Portionen aufgefangen.

Die I. Portion, welche zwischen 60° und 138° überging, enthielt noch Jodäthyl; sie erstarrte nach einiger Zeit zu jodhaltigen Krystallen.

Die II. Portion, welche bei 140° aufgefangen wurde, war ebenfalls noch etwas jodhaltig.

1) 0,2215 Grm. Substanz gaben 0,349 Grm. Kohlensäure = 42,91 pC. Kohlenstoff und 0,192 Grm. Wasser = 9,63 pC. Wasserstoff.

2) 0,4343 Grm. Substanz gaben 0,677 Grm. Kohlensäure = 42,51 pC. Kohlenstoff und 0,386 Grm. Wasser = 9,87 pC. Wasserstoff.

III. Portion. Siedepunkt 140 bis 150°.

1) 0,3525 Grm. Substanz gaben 0,5585 Grm. Kohlensäure = 43,21 pC. Kohlenstoff und 0,3135 Grm. Wasser = 9,88 pC. Wasserstoff.

IV. Portion. Siedepunkt 150 bis 185°.

1) 0,2965 Grm. Substanz gaben 0,4640 Grm. Kohlensäure = 44,03 pC. Kohlenstoff und 0,2513 Grm. Wasser = 9,41 pC. Wasserstoff.

2) 0,1830 Grm. Substanz gaben 0,2925 Grm. Kohlensäure = 43,61 pC. Kohlenstoff und 0,1600 Grm. Wasser = 9,71 pC. Wasserstoff.

3) 0,2235 Grm. Substanz gaben 0,3555 Grm. Kohlensäure = 43,38 pC. Kohlenstoff und 0,1900 Grm. Wasser = 9,44 pC. Wasserstoff.

4) 0,3155 Grm. Substanz gaben 0,5005 Grm. Kohlensäure = 43,26 pC. Kohlenstoff und 0,2705 Grm. Wasser = 9,52 pC. Wasserstoff.

5) 0,4510 Grm. Substanz gaben 0,7145 Grm. Kohlensäure = 43,22 pC, Kohlenstoff und 0,4020 Grm. Wasser = 9,88 pC. Wasserstoff.

V. Portion. Siedepunkt 185 bis 200°.

1) 0,2935 Grm. Substanz gaben 0,4295 Grm. Kohlensäure = 39,91 pC. Kohlenstoff und 0,2350 Grm. Wasser = 8,89 pC. Wasserstoff.

Die III. und IV. Portion stellten das reine Arsentriäthyl dar, denn man hat :

	berechnet		gefunden					
1 Atom Arsenik	75	46,30						
12 „ Kohlenstoff	72	44,44	44,03	43,61	43,38	43,26	43,22	43,21
15 „ Wasserstoff	15	9,26	9,41	9,71	9,44	9,52	9,88	9,88
	162	100,00.						

Die Formel desselben ist : $As(C_4H_5)_3 = AsAe_3$.

Die V. Portion war ein Gemenge von Arsentriäthyl und Arsenbiäthyl; die farblose, stark rauchende Flüssigkeit jedoch, welche nach der Destillation neben etwas metallischem Arsenik im Kolben zurückblieb, erwies sich als beinahe ganz reines Arsenbiäthyl. Es wurde dieselbe in Aether gelöst, so lange mit einer ätherischen Jodlösung versetzt, als die Flüssigkeit sich noch entfärbte, und der Aether sodann abdestillirt. Es blieb ein gelbgefärbter, öliger, unerträglich riechender Körper zurück, welcher mit Weingeist und Aether sich leicht mischte, in Wasser dagegen unlöslich war. Die weingeistige Lösung desselben gab mit einer stark mit Weingeist versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber. — Diese Jodverbindung wurde mit etwas Weingeist gewaschen, und hierauf über Chlorcalcium getrocknet.

Elementaranalysen :

1) 0,5195 Grm. Substanz gaben 0,3600 Grm. Kohlensäure = 18,90 pC. Kohlenstoff und 0,1935 Grm. Wasser = 4,13 pC. Wasserstoff.

2) 0,486 Grm. Substanz gaben 0,3440 Grm. Kohlensäure = 19,30 pC. Kohlenstoff und 0,1945 Grm. Wasser = 4,45 pC. Wasserstoff.

3) 0,5465 Grm. Substanz gaben 0,3875 Grm. Kohlensäure = 19,34 pC. Kohlenstoff und 0,2085 Grm. Wasser = 4,23 pC. Wasserstoff.

4) 0,2455 Grm. Substanz gaben 0,1764 Grm. Kohlensäure = 19,59 pC. Kohlenstoff und 0,1045 Grm. Wasser = 4,73 pC. Wasserstoff.

Jodbestimmungen.

1) 0,287 Grm. Substanz gaben 0,260 Grm. Jodsilber = 48,95 pC. Jod.

2) 0,382 Grm. Substanz gaben 0,3425 Grm. Jodsilber = 48,45 pC. Jod.

3) 0,3195 Grm. Substanz gaben 0,2905 Grm. Jodsilber = 49,13 pC. Jod.

Die Resultate entsprechen :

		berechnet		gefunden			
1 Atom	Arsenik	75	28,85				
8 „	Kohlenstoff	48	18,46	18,90	19,30	19,34	19,59
10 „	Wasserstoff	10	3,84	4,13	4,45	4,23	4,73
1 „	Jod	127	48,85	48,95	48,45	49,13	49,13
		260	100,00.				

Die Formel dieser Verbindung ist daher : $As (C_4H_5)_2 + J = AsAe_2J$.

Wie schon angeführt, bildeten sich in der I. Portion Krystalle, welche jodhaltig waren. Diese nämlichen Krystalle erzeugten sich ebenfalls immer in dem Fläschchen, in welchem bei der eben angegebenen Darstellungsweise der Arsenäthyle das während der Destillation zuerst übergehende Jodäthyl aufgefangen wurde, und besonders dann in groſser Quantität, wenn man in demselben zugleich auch den ersten Theil des nachfolgenden Arsentriäthyls sammelte. Nach einigen Tagen erstarrte dann oft die ganze Flüssigkeit zu spieſsigen Krystallen. Dieselben konnten von dem beigemengten Jodäthyl durch Auflösen in Wasser leicht getrennt, und durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist rein erhalten werden.

1) 0,473 Grm. der zuvor unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung gaben 0,502 Grm. Kohlensäure = 28,96 pC. Kohlenstoff und 0,297 Grm. Wasser = 6,97 pC. Wasserstoff.

2) 0,3965 Grm. Substanz gaben 0,4155 Grm. Kohlensäure = 28,58 pC. Kohlenstoff und 0,2400 Grm. Wasser = 6,71 pC. Wasserstoff.

Jodbestimmungen.

1) 0,2175 Grm. Substanz gaben 0,1590 Grm. Jodsilber = 39,51 pC. Jod.

2) 0,1220 Grm. Substanz gaben 0,0887 Grm. Jodsilber = 39,29 pC. Jod.

3) 0,212 Grm. Substanz gaben 0,152 Grm. Jodsilber = 38,75 pC. Jod.

4) 0,1095 Grm. Substanz gaben 0,0783 Grm. Jodsilber = 38,64 pC. Jod.

Hiernach erwiesen sich diese Krystalle als *Jodarsenäthylium* = As $(C_4H_5)_4$ + J = $AsAe_4J$, denn man hat :

		berechnet		gefunden			
1 Atom	Arsenik	75	23,58				
16 „	Kohlenstoff	96	30,19	28,96	28,58		
20 „	Wasserstoff	20	6,29	6,97	6,71		
1 „	Jod	127	39,94	39,51	39,29	38,75	38,64
		318	100,00.				

Die Bildung dieser Substanz geht ganz analog der des Jodstibmethyliums vor sich, indem 1 Atom Arsentriäthyl mit 1 Atom Jodäthyl in Verbindung tritt.

Die nun eben angegebene Methode, das Arsentriäthyl und Arsenbiäthyl durch trockene Destillation der durch Behandlung von Arseniknatrium mit Jodäthyl entstehenden Masse darzustellen, ergiebt sich als eine sehr vortheilhafte; die Radicale können in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit in ziemlich bedeutenden Quantitäten erhalten werden, ebenso geht die Trennung derselben durch fractionirte Destillation leicht von statten. Hauptsächlich ist es das Arsentriäthyl, welches in gröfserer Menge resultirt, und für dessen Darstellung diese Methode besonders pafst; von Arsenbiäthyl erhält man immer viel weniger, auch ist dasselbe oft nicht ganz rein, überhaupt läfst sich diefs letztere Radical weit leichter nach der nun folgenden zweiten Methode erhalten.

Zweite Methode. — Um die durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arseniknatrium gebildeten organischen Arsenikverbindungen von der übrigen Masse zu trennen, kann man auch auf die Weise verfahren, dafs man sie durch Aether auszieht. Diese Methode bezieht sich zunächst nur auf die Darstellung des Arsenbiäthyls; als Nebenproduct wird noch Jodarsenäthylium erhalten. Man geht so zu Werke, dafs man das Arseniknatrium mit einem Ueberschufs von Jodäthyl behandelt, die Masse nach beendigter Einwirkung mit Aether auszieht, und den ätherischen Auszug, welcher Arsenbiäthyl, Arsentriäthyl und Jodäthyl enthält, mit absolutem Alkohol versetzt und den Aether abdestillirt. Setzt man sodann zu der weingeistigen Flüssigkeit Wasser, so wird Arsenbiäthyl gefällt, und Jodarsenäthylium, welches durch Vereinigung von Jodäthyl mit Arsentriäthyl entstand, bleibt in der Lösung und kann durch Verdunsten erhalten werden. Wird bei der Behandlung des Arseniknatriums mit Jodäthyl aller Ueberschufs des letztern entfernt, so erhält man nach dieser Methode zuletzt ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl, welche beiden Radicale nur durch fractionirte Destillation zu trennen sind.

Das nähere Verfahren ist folgendes : Man füllt wie bei der ersten Methode kleine Glaskolben mit dem Gemische von Arseniknatrium und Sand, befeuchtet dasselbe mit Jodäthyl, schüttelt stark und verbindet dann sogleich den Kolben durch eine abwärtsgebogene enge Röhre mit einer kleinen Vorlage. Die Einwirkung beginnt bald, und es destillirt Jodäthyl über, welches oft durch eine geringe Menge einer rothen pulverförmigen Substanz gefärbt ist. Nach dem Erkalten des Kolbens wird das Destillat in denselben zurückgegossen, etwas neues Jodäthyl zugesetzt, und sogleich wieder die Destillationsröhre angebracht, wobei man immer rasch zu Werke gehen mufs, um die Luft möglichst fern zu halten,

Findet nach einem dritten oder vierten Zusatz von Jodäthyl keine Erwärmung mehr statt, so verschliefst man den Kolben, und läfst ihn erkalten. Hat man viel Jodäthyl im Ueberschufs zugesetzt, so kann dasselbe abdestillirt werden, jedoch darf aus dem oben angegebenen Grunde diefs nie vollständig geschehen, sondern nur so weit, dafs die Masse im Kolben gerade noch feucht erscheint. Ist diese Operation mit ungefähr 10 bis 12 Kolben vorgenommen worden, so wird der Inhalt derselben möglichst schnell in eine 1½ bis 2 Pfund Aether enthaltende Flasche gebracht, dieselbe verschlossen, was am besten mit einem Deckel von vulkanisirtem Kautschuk geschieht, und sodann stark geschüttelt. Die Flasche mufs vorher mit Kohlensäure gefüllt werden. Man läfst diese nun so lange stehen, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, und giefst hierauf dieselbe in ein anderes, ebenfalls vorher mit Kohlensäure gefülltes und gut verschliefsbares Gefäfs ab. Bei diesem Uebergiefsen wird gewöhnlich die klare, gelblich gefärbte Lösung etwas trüb, indem sich ein schwefelgelbes Pulver bildet, und zwar erscheint dieses in um so gröfserer Menge, je länger die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung war. Den Rückstand in der Flasche zieht man nachher noch so lange mit neuen Quantitäten Aether aus, als eine Probe sich an der Luft noch trübt, vereinigt alle diese ätherischen Auszüge, und bringt sie in einen Kolben. Hierauf wird etwas wasserfreier Alkohol zugesetzt und der Aether auf dem Wasserbade rasch abdestillirt; hat man viel von der ätherischen Lösung, so füllt man dieselbe in den nämlichen Kolben nach. Das gelbe Pulver, welches sich in der Flüssigkeit bei Zutritt der Luft bildet, backt während der Destillation zusammen, und bildet einen rothen, harzigen, ungefähr bei 70° schmelzenden und in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper.

Die im Kolben zurückbleibende weingeistige Flüssigkeit, welche einen äufserst unangenehmen Geruch besitzt und an der Luft stark raucht, wird nun in einer Atmosphäre von Kohlensäure in ein gut verschliefsbares Cylinderglas übergefüllt, und hierin so lange mit luftfreiem Wasser versetzt, bis sich anfängt eine starke Trübung zu zeigen. Ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit wieder klar geworden, so giefst man dieselbe von dem ausgeschiedenen ölartigen Körper in ein zweites Gefäfs ab, und setzt hierauf viel Wasser zu, wodurch Arsenbiäthyl als öliges, schwach grünlichgelb gefärbtes Fluidum von durchdringendem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruche vollständig ausgefällt wird. Man füllt dasselbe in ein kleines Fläschchen um, nimmt die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Pipette weg, und bewahrt es am besten mit einer Schicht luftfreien Wassers bedeckt auf. — Bei allen diesen Operationen hat man sehr auf vollständige Abhaltung der Luft zu sehen, denn beim geringsten Luftzutritte bildet sich sogleich ein rothes Pulver, welches sich dem Radical beimengt und die Reindarstellung desselben sehr erschwert. Ich werde auf diesen rothen Körper später zurückkommen.

Die ölige Flüssigkeit, welche aus der weingeistigen Lösung durch den ersten Wasserzusatz ausgefällt worden war, hatte folgenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt :

0,434 Grm. Substanz gaben 0,4345 Grm. Kohlensäure = 27,30 pC. Kohlenstoff und 0,2380 Grm. Wasser = 6,08 pC. Wasserstoff.

Beim zweiten Zusetzen von Wasser erhält man das Arsenbiäthyl rein. Auf die obige Weise dargestelltes und durch Chlorcalcium getrocknetes Radical gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate :

1) 0,460 Grm. Substanz gaben 0,6050 Grm. Kohlensäure = 35,87 pC. Kohlenstoff und 0,3195 Grm. Wasser = 7,72 pC. Wasserstoff.

2) 0,378 Grm. Substanz gaben 0,495 Grm. Kohlensäure = 35,71 pC. Kohlenstoff und 0,270 Grm. Wasser = 7,67 pC. Wasserstoff.

3) 0,3805 Grm. Substanz gaben 0,497 Grm. Kohlensäure = 35,62 pC. Kohlenstoff und 0,269 Grm. Wasser = 7,85 pC. Wasserstoff.

Die Verbrennung, welche mit Kupferoxyd und Zusatz von etwas chlorsaurem Kali vorgenommen wurde, war durch kleine Explosionen, welche im Innern der Röhre eintraten, sehr erschwert.

Arsenbestimmung : 0,260 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Zinkoxyd, Auflösen des Inhalts der Röhre in Königswasser und Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff 0,364 Grm. Schwefelarsenik. Davon wurden 0,2625 Grm. mittelst Salpetersäure vollständig oxydirt und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt, wobei 1,1355 Grm. schwefelsaurer Baryt resultirte. Hiernach beträgt der Arsenikgehalt 56,92 pC.

Man hat demnach :

	berechnet		gefunden		
1 Atom Arsenik	75	56,39	56,92	56,92	56,92
8 „ Kohlenstoff	48	36,09	35,87	35,71	35,62
10 „ Wasserstoff	10	7,52	7,72	7,67	7,85
	133	100,00.			

Formel : As $(C_4H_5)_2$ = $AsAe_2$.

In dem Wasser, welches zur Fällung der Radicale gedient hat, ist nun Jodarsenäthylium enthalten; daneben finden sich noch einige andere arsenikhaltige Verbindungen, welche sich jedoch schwer von einander trennen lassen. Eine grofse Anzahl von Analysen, welche mit diesen Körpern vorgenommen wurden, hat bis jetzt noch zu keinem Resultate geführt. — Schüttelt man die wässerige Flüssigkeit mit Aether, so löst sich ein Theil dieser Verbindungen nebst einer bedeutenden Quantität von Jodarsenäthylium, obgleich dasselbe sonst in Aether nicht sehr leicht löslich ist, auf, und wird sodann diese Flüssigkeit bei Zutritt der Luft verdunstet, so bleibt ein gelb gefärbter, unangenehm riechender Syrup zurück, aus welchem nach einiger Zeit das Jodarsen-

äthylium in schönen säulenförmigen Krystallen herauskrystallisirt. Dasselbe kann durch Behandeln mit wenig Wasser von den übrigen flüssigen Körpern getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden.

Einige Jodbestimmungen von Jodarsenäthylium, welches auf diesem Wege erhalten worden, wurden volumetrisch mittelst einer titrirten Lösung von Palladiumchlorür ausgeführt, von welcher ein Cubikcentimeter 2,033 Milligrammen Jod entsprach.

1) 0,0293 Grm. Substanz erforderten 5,74 Cubikcentimeter Palladiumlösung, entsprechend 39,83 pC. Jod.

2) 0,0436 Grm. Substanz erforderten 8,62 Cubikcentimeter Palladiumlösung, entsprechend 40,19 pC. Jod.

3) 0,0147 Grm. Substanz erforderten 2,86 Cubikcentimeter Palladiumlösung, entsprechend 39,55 pC. Jod.

4) 0,07325 Grm. Substanz mit Palladiumchlorürlösung gefällt, und das erhaltene Jodpalladium geglüht, gaben 0,1225 Grm. metallisches Palladium, entsprechend 39,85 pC. Jod.

Die Formel $As(C_4H_5)_4 + J$

	verlangt	gefunden			
Jod	39,94 pC.	39,83	40,19	39,55	39,85.

Verdunstet man das zur Fällung des Arsenbiäthyls angewandte Wasser, nachdem es, wie eben angegeben, mit Aether behandelt worden war, auf dem Wasserbade, so erhält man ebenfalls noch eine kleine Quantität Jodarsenäthylium. Dasselbe ist jedoch sehr mit andern ölartigen, unangenehm riechenden und ebenfalls Jod enthaltenden Körpern verunreinigt, von welchen es sich nur unvollständig trennen läfst.

Die Masse in den Kolben, in welchen das Arseniknatrium mit Jodäthyl behandelt worden war, und die, wie oben angeführt, in eine Flasche gebracht würden, ist durch das Ausziehen mit Aether noch nicht erschöpft. Giefst man auf den Rückstand wasserfreien Weingeist, so lösen sich neue Quantitäten der arsenhaltigen organischen Verbindungen und bleiben nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in theils fester,

theils öliger Form zurück. Es ist trotz aller Mühe nicht gelungen, reine Verbindungen aus diesem Rückstand zu erhalten; bringt man aber die ganze Masse in eine Retorte und unterwirft sie einer trockenen Destillation, bei welcher man die Luft ungehindert zutreten läfst, so geht neben einer wässerigen Flüssigkeit noch ein öliger, sehr unangenehm riechender und in Wasser unlöslicher Körper in grofser Quantität über. Wird diese ölige, gewöhnlich etwas gelb gefärbte Substanz einige Tage stehen gelassen, so trennt sie sich in zwei Schichten; die untere ist jodhaltig und sehr dickflüssig, die obere, welche an Volum mehr beträgt, enthält kein Jod und ist leichter beweglich. Diese obere Schicht wird abgenommen, mit etwas Wasser geschüttelt und hierauf durch Chlorcalcium getrocknet. Man erhält so eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch, welche unlöslich in Wasser ist, mit Weingeist und Aether sich aber leicht mischen läfst. Die Elementaranalysen dieser Verbindung gaben folgende Resultate :

1) 0,314 Grm. Substanz gaben 0,465 Grm. Kohlensäure = 40,38 pC. Kohlenstoff und 0,252 Grm. Wasser = 8,92 pC. Wasserstoff.

2) 0,523 Grm. Substanz gaben 0,772 Grm. Kohlensäure = 40,25 pC. Kohlenstoff und 0,438 Grm. Wasser = 9,29 pC. Wasserstoff.

3) 0,382 Grm. Substanz gaben 0,559 Grm. Kohlensäure = 39,91 pC. Kohlenstoff und 0,3145 Grm. Wasser = 9,14 pC. Wasserstoff.

4) 0,466 Grm. Substanz gaben 0,680 Grm. Kohlensäure = 39,81 pC. Kohlenstoff und 0,373 Grm. Wasser = 8,90 pC. Wasserstoff.

5) 0,346 Grm. Substanz gaben 0,503 Grm. Kohlensäure = 39,65 pC. Kohlenstoff und 0,290 Grm. Wasser = 9,08 pC. Wasserstoff.

6) 0,5545 Grm. Substanz gaben 0,804 Grm. Kohlensäure = 39,58 pC. Kohlenstoff und 0,436 Grm. Wasser = 8,73 pC. Wasserstoff.

Arsenikbestimmung : 0,384 Grm. Substanz wurden in einer Röhre über glühenden Quarzsand geleitet, das ausgeschiedene Arsenik in Königswasser gelöst, und die Arseniksäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt.

Nach dem Trocknen des Niederschlags bei 100° blieben 0,420 Grm. $(2\ MgO, NH_4O)\ AsO_5 + HO$ = 43,17 pC. Arsenik.

Diese Werthe entsprechen :

	berechnet		gefunden					
1 At. Arsenik	75	42,13	43,17	43,17	43,17	43,17	43,17	43,17
12 » Kohlenstoff	72	40,45	40,38	40,25	39,91	39,81	39,65	39,58
15 » Wasserstoff	15	8,43	8,92	9,29	9,14	8,90	9,08	8,73
2 » Sauerstoff	16	8,99						
	178	100,00.						

Hiernach ist diese Flüssigkeit das Oxyd von Arsentriäthyl, = $As\ (C_4H_5)_3\ O_2$, und entspricht dem Stibäthyloxyd = $SbAe_3O_2$.

Das Folgende enthält nun die Beschreibung der einzelnen Radicale und ihrer Verbindungen, soweit sie bis jetzt bekannt sind. Diesen Abschnitt, welcher jetzt noch sehr unvollständig ist, behalte ich mir vor in einer spätern Abhandlung ausführlicher zu behandeln.

I. Arsenbiäthyl oder Aethylkakodyl.

Die Darstellung des reinen Radicales ist oben S. 313 bis 316 angegeben; die Eigenschaften desselben sind folgende : Es stellt eine schwach gelblich gefärbte, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, welche einen äufserst unangenehmen, durchdringenden, knoblauchartigen Geruch besitzt. In Wasser sinkt dieselbe unter, ohne sich damit zu mischen, in Weingeist und Aether ist sie jedoch leicht löslich und wird aus der weingeistigen Lösung durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt. Der Siedepunkt derselben liegt zwischen 185° und 190°.

In Beziehung auf Verbindungsfähigkeit steht das Arsenbiäthyl mit dem Kakodyl, Stibäthyl u. s. w. auf gleicher

Linie; an der Luft nimmt es sogleich Sauerstoff auf und bricht gewöhnlich in eine fahle Flamme aus, unter Entwicklung von Dämpfen von arseniger Säure. Das Arsenbiäthyl, welches nach den beiden verschiedenen, oben angegebenen Methoden dargestellt ist, verhält sich in dieser Beziehung nicht ganz gleich; während ein Tropfen des Radicals, welches nach der ersten Methode durch Destillation erhalten wurde, sich sogleich entzündet, wenn derselbe auf Holz oder Papier fallen gelassen wird, erfolgt dagegen bei Arsenbiäthyl, welches nach der zweiten Methode aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt wird, nur dann Entzündung, wenn dasselbe bis auf 180° erhitzt wird.

Besonders ausgezeichnet vor den andern Arsenäthylen ist das Arsenbiäthyl dadurch, dafs bei unvollkommener Verbrennung desselben, sowie durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure, als secundäres Product immer eine rothe Substanz erhalten wird, welche dem Erytrarsin Bunsen's entspricht. Dieser Körper ist im Momente seiner Bildung hellroth, färbt sich aber bald dunkler, und bildet im trocknen Zustande ein braunes Pulver, welches nach längerem Verweilen an der Luft weifs wird.. In Wasser, Weingeist und Aether ist dasselbe unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es ohne Rückstand mit fahler Arsenikflamme; in einem Röhrchen erhitzt liefert es entzündliche, unangenehm riechende Dämpfe und hinterläfst eine bedeutende Menge Arsenik.

Eine fernere characteristische Eigenschaft des Arsenbiäthyls ist, dafs dasselbe die Oxyde der edlen Metalle sogleich reducirt, was bei Arsentriäthyl nicht der Fall ist. Setzt man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl, so scheidet sich sogleich metallisches Silber aus; ebenso wird Quecksilberoxyd u. s. w. reducirt.

Mit den Haloïden vereinigt sich das reine Radical direct unter bedeutender Wärmeentwicklung, ebenso mit Schwefel. Concentrirte Salpetersäure oxydirt dasselbe unter Feuererscheinung. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Einwirkung, beim Erwärmen aber entwickelt sich schweflige Säure; verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht ein.

Die Analysen des Arsenbiäthyls sind schon oben S. 315 f. angeführt. Es besteht aus :

1	Atom Arsenik	75	56,39
8	» Kohlenstoff	48	36,09
10	» Wasserstoff	10	7,52
		133	100,00.

Formel : $As\,(C_4H_5)_2 = AsAe_2$.

Ueber die *Verbindungen des Arsenbiäthyls* werde ich in einer spätern Abhandlung nähere Mittheilungen geben, in vorliegender beschränke ich mich nur auf einige allgemeine Andeutungen. In seinem Verbindungsverhältnifs schliefst sich dasselbe an das entsprechende Kakodyl an, und vereinigt sich wie dieses mit 1 Atom O, Cl, J etc.; ob auch Verbindungen mit 3 Atomen O, Cl, J etc. existiren, wage ich noch nicht mit Bestimmtheit auszusprechen.

Alle bis jetzt bekannten hierher gehörigen Körper sind flüssig, und zeichnen sich besonders durch einen äufserst widerlichen, die Augen stark zu Thränen reizenden und lange haftenden Geruch aus, und zwar kommt ihnen dieser in einem viel höhern Mafse zu, als den Verbindungen aller übrigen Arsenäthyle. Ist man längere Zeit diesem Geruche ausgesetzt, so stellt sich Niesen, anhaltender Schnupfen und Kopfschmerz ein.

Das *Einfach-Jodarsenbiäthyl* $= AsAe_2Jd$, dessen Analysen bereits oben S. 311 mitgetheilt sind, erhält man durch Sättigen einer ätherischen Lösung des Radicales mit ätherischer Jodlösung und Verdunsten dieser Flüssigkeit bei abge-

haltener Luft als gelb gefärbtes Oel, welches in Aether und Weingeist leicht löslich ist, mit Wasser sich aber nicht mischt. An der Luft raucht die Verbindung nicht, beim Erhitzen verbrennt sie ziemlich schwer, unter Entwicklung von Joddämpfen. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt das Jodarsenbiäthyl unter Abscheidung von Jod. Die weingeistige Lösung desselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber; mit einer wässerig-weingeistigen Sublimatlösung gemischt, entsteht kein Niederschlag.

Was die Neigung, Doppelverbindungen zu bilden, anbetrifft, so scheint diese dem Arsenbiäthyl in einem eben so hohen Grade wie dem Kakodyl eigen zu seyn.

II. Arsentriäthyl.

Dieses Radical erhält man in gröfserer Menge, als das Arsenbiäthyl. — Die Darstellung desselben gelingt am besten auf die oben angegebene erste Methode, nach welcher das mit Jodäthyl behandelte Arseniknatrium trocken destillirt, und das erhaltene Gemenge von Arsentriäthyl mit Arsenbiäthyl einer fractionirten Destillation unterworfen wird, wobei das erstere zwischen 140° und 180° übergeht.

Man erhält auf diese Weise das *reine Radical* als eine farblose, das Licht sehr stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche einen unangenehmen, dem Arsenikwasserstoffgas ähnlichen Geruch besitzt, sich mit Weingeist und Aether leicht mischt, in Wasser aber unlöslich ist. — Das Arsentriäthyl fängt bei einem Barometerstand von 736 MM. bei 140° zu sieden an, jedoch steigt der Siedepunkt nach und nach langsam bis 180°, während sich zugleich etwas metallisches Arsenik ausscheidet. Demnach findet während der Destillation eine Zersetzung statt, doch ist diese im All-

gemeinen sehr unbedeutend, wenigstens zeigten verschiedene bei 140° und 170° aufgefangene Portionen im Kohlenstoffgehalte höchstens Differenzen von 1 pC.

Das specifische Gewicht des flüssigen Arsentriäthyls beträgt bei 16°,7 Temperatur 1,151. — Das specifische Gewicht des Arsentriäthyldampfs wurde nach der Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt, welche auch Bunsen bei vielen Kakodylverbindungen angewandt hatte; das Dumas'sche Verfahren eignet sich wegen der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung, sowie wegen der grofsen Menge Substanz, welche sie erfordert, hierzu nicht. Die mit ausgekochtem Quecksilber gefüllte graduirte Röhre, in welche man vorher das die Substanz enthaltende Glaskügelchen hatte aufsteigen lassen, wurde mit einer Säule von Oel umgeben, und dieselbe nach der bekannten Weise durch Erhitzen der eisernen Quecksilberwanne auf die nöthige Temperatur gebracht. Der Versuch ergab folgende Resultate :

Menge der angewandten Substanz . . .	0,1745 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	51,0 Cubikcentimeter.
Temperatur desselben	176°,5.
Stand des Quecksilbers in der graduirten Röhre über dem Niveau der Wanne bei 176°,5	118 Millimeter.
Höhe der Oelsäule	221 „
Barometerstand bei 12°	726,7 „

Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des Arsentriäthyldampfs bei Berücksichtigung aller Correctionen zu 5,2783, welche Zahl mit dem berechneten Werthe 5,6276 ziemlich übereinstimmt. Man hat nämlich :

	Mafs	spec. Gewicht
3 Atom Aethylgas	6	12,1110
1 „ Arsengas	1	10,3995
1 Atom Arsentriäthylgas	4	22,5105

$$\frac{22{,}5105}{4} = 5{,}6276.$$

Die Zusammensetzung des Arsentriäthyls ist folgende :

1 Atom	Arsenik	75	46,30
12 „	Kohlenstoff	72	44,44
15 „	Wasserstoff	15	9,26
		162	100,00

Formel : As $(C_4H_5)_3$ = $AsAe_3$.

Die Analysen sind oben S. 319 f. mitgetheilt.

In Beziehung auf Verbindungsfähigkeit kommt das Arsentriäthyl dem Arsenbiäthyl sehr nahe. Bringt man das reine Radical mit der Luft in Berührung, so raucht dasselbe anfangs und erhitzt sich, bricht jedoch nur selten in eine Flamme aus; eine Selbstentzündung tritt gewöhnlich nur dann ein, wenn man gelinde erhitzt. Die Producte, welche bei der Verbrennung entstehen, sind arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es schwer, das Arsentriäthyl in reinem Zustande aufzubewahren; gewöhnlich findet man demselben nach einiger Zeit, auch wenn es unter Wasser in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt wurde, mehr oder weniger Oxyd beigemischt, was sich daran zu erkennen giebt, dafs die Flüssigkeit an der Luft nicht mehr raucht.

Uebergiefst man das Radical mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt die Oxydation unter starker Feuererscheinung und Explosion. In Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht löst es sich langsam unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas, und man erhält salpetersaures Arsentriäthyloxyd; ein dem Erytrarsin ähnliches Product wird hierbei nicht gebildet, eben so wenig bei der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. — Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich das Arsentriäthyl, und reducirt dieselbe beim Erwärmen zu schwefliger Säure. Die Oxyde der edeln Metalle werden durch das Radical nicht reducirt, eine weingeistige Lösung desselben bringt daher in salpetersaurem Silberoxyd keine Ausscheidung von Silber hervor.

Verbindungen des Arsentriäthyls.

Das Arsentriäthyl kommt in seinen Verbindungsverhältnissen mit dem entsprechenden Stibäthyl vollkommen überein; es vereinigt sich wie dieses mit 2 Atomen Cl, Br, J, S, und giebt mit 2 Atomen O eine Basis, welche 2 Atome Säure sättigt. Von diesen Verbindungen, zu deren Darstellung als Material vorzüglich das reine Radical dient, habe ich bis jetzt folgende näher untersucht:

Arsentriäthyloxyd. — Läfst man eine ätherische Lösung des reinen Radicals bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam verdunsten, so bleibt das Oxyd als eine beinahe farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem knoblauchartigem Geruch zurück. Dasselbe ist jedoch nicht rein, sondern mit andern Oxydationsproducten, welche aber bis jetzt noch nicht untersucht sind, vermischt. — Wie oben S. 317 f. angeführt ist, werden gröfsere Mengen von Arsentriäthyloxyd sehr leicht erhalten, indem man die durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arseniknatrium erhaltene Masse zuerst mit Aether und hierauf mit Weingeist auszieht, den weingeistigen Auszug abdampft und den Rückstand in einer Retorte trocken destillirt. Es erscheint dasselbe dann ebenfalls als schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und sich nicht damit mischt, in Aether und Weingeist aber leicht löslich ist. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden.

Wird die Verbindung der Luft ausgesetzt, so trübt sie sich und oxydirt sich höher, dabei findet weder ein Rauchen noch eine Entzündung statt. Die weingeistige Lösung desselben reagirt nicht auf Lackmuspapier, und giebt mit salpetersaurer Silberoxydlösung keinen Niederschlag. Von mäfsig verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung leicht aufgelöst,

unlöslich ist sie in verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die Analysen des Arsentriäthyloxyds finden sich S. 318 f. Es besteht aus :

1 Atom	Arsenik	75	42,13
12 „	Kohlenstoff	72	40,45
15 „	Wasserstoff	15	8,43
2 „	Sauerstoff	16	8,99
		178	100,00

Formel : $As (C_4H_5)_3 + O_2 = AsAe_3O_2$.

Läfst man reines Arsentriäthyl mehrere Wochen in einem lose verschlossenen Fläschchen stehen, so bilden sich an der Oberfläche desselben nach und nach sehr hübsche tafelförmige Krystalle, und indem man, so wie sich eine Rinde davon gebildet hat, dieselbe hinunterstöfst, kann zuletzt beinahe die ganze Flüssigkeit in diese feste Verbindung übergeführt werden. Die Krystalle sind ganz geruchlos, in Aether und Weingeist löslich; werden sie aber mit Wasser zusammengebracht, so zerfliefsen sie wieder zu einem farblosen Oel, welches ganz ungelöst bleibt; auch in feuchter Luft findet das Zerfliefsen statt, sowie beim gelinden Erwärmen. Diese Verbindung reagirt sauer, die weingeistige Lösung derselben giebt mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen gelben flockigen Niederschlag, welcher beim Trocknen sehr zusammenschwindet und dann ein braunes Pulver darstellt. Dasselbe enthält 60,8 pC. Silber. Zwei Elementaranalysen, zu welchen das Material hinreichte, gaben nicht übereinstimmende Resultate, wefshalb ich über die Zusammensetzung dieser Substanz noch nichts Näheres mittheilen kann.

Schwefelarsentriäthyl. — Wird eine ätherische Lösung von Arsentriäthyl mit gewaschenen Schwefelblumen in einem Kolben gekocht, und die Flüssigkeit, gleich nachdem sich

der überschüssige Schwefel zu Boden gesetzt hat, in ein anderes Gefäfs abgegossen und darin erkalten gelassen, so scheiden sich schöne säulenförmige Krystalle der Schwefelverbindung ab. Hat man viel Aether angewandt, so erhält man die Krystalle erst durch Abdampfen. Dieselben sind gewöhnlich durch Schwefel, sowie durch etwas anhängendes Arsentriäthyloxyd verunreinigt, welches letztere sehr schwer wegzubringen ist. Man läfst sie am besten aus Weingeist oder Wasser umkrystallisiren, wo sich dann die Verbindung in kleinen federartigen Krystallen ausscheidet; will man gröfsere Krystalle erhalten, so löst man das Schwefelarsentriäthyl noch einmal in warmem Aether und läfst die Lösung langsam verdunsten.

Die Verbindung ist in Weingeist sowie in warmem Wasser und kochendem Aether leicht löslich, beinahe unlöslich aber in kaltem Aether. Der Geschmack ist bitter, Geruch fehlt derselben im reinen Zustande ganz.

An der Luft verändert sich das Schwefelarsentriäthyl nicht im geringsten. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf dasselbe ein; der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt, das Arsentriäthyl jedoch nicht vollständig. Verdünnte Salzsäure entwickelt etwas Schwefelwasserstoff, unter Bildung einer kleinen Menge von Chlorarsentriäthyl, welches sich durch seinen durchdringenden Geruch zu erkennen giebt, vollständig ist jedoch die Zersetzung nicht. Die wässerige Lösung der Verbindung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber; in essigsaurem Bleioxyd sowie in Kupfersalzen erfolgt hingegen keine Fällung. In salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher nach und nach weifs wird, in Quecksilberchloridlösung ein voluminöser weifser. Das Schwefelarsentriäthyl ist eine sehr beständige Verbindung; kocht man dasselbe mit Kalilauge, so erfolgt

keine Zersetzung, es schmilzt blofs und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Eine wässerige Lösung von Fünffach-Schwefelkalium giebt sogar beim Kochen mit Arsentriäthyloxyd Schwefel ab, die Flüssigkeit wird farblos, und es scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Schwefelarsentriäthyl aus.

Erhitzt man die Verbindung in einem Röhrchen, so schmilzt dieselbe etwas über 100° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim stärkeren Erhitzen ins Kochen geräth und eine Menge an der Luft sich entzündender Dämpfe ausstöfst; dabei bildet sich in der Röhre ein gelbrother Beschlag von Schwefelarsenik.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz in einem Kolben mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung digerirt, die Flüssigkeit sodann mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

1) 0,315 Grm. Substanz gaben 0,371 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,17 pC. Schwefel.

2) 0,3135 Grm. Substanz gaben 0,360 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,77 pC. Schwefel.

			berechnet		gefunden	
1	Atom	Arsenik	75	38,66		
12	„	Kohlenstoff	72	37,11		
15	„	Wasserstoff	15	7,73		
2	„	Schwefel	32	16,50	16,17	15,77
			194			

Formel : $As\,(C_4H_5)_3 + S_2 = AsAe_3S_2$.

Jodarsentriäthyl. — Wird zu einer ätherischen Arsentriäthyllösung so lange eine ätherische Jodlösung gesetzt, als noch eine Entfärbung eintritt, so scheidet sich die Verbindung in grofser Menge als schwefelgelber flockiger Niederschlag aus. Man trennt denselben sogleich von der Flüssigkeit, wäscht ihn mit etwas Aether und bringt ihn dann,

nachdem er zwischen Papier geprefst und bei sehr gelinder Wärme getrocknet wurde, in ein gut verschliefsbares Gefäfs.

Diese Verbindung ist sehr unbeständig; bleibt sie nur kurze Zeit an der Luft stehen, so bräunt sie sich, und zerfliefst bald zu einer syrupdicken dunkelgefärbten Flüssigkeit; auch bei völlig abgehaltener Luft tritt nach und nach eine braune Färbung ein. Das Jodarsentriäthyl ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, sehr schwer jedoch in Aether. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen dasselbe sogleich unter Abscheidung von Jod; in Salzsäure ist es in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert aus; durch concentrirte Kalilauge wird das Jod entzogen, unter Bildung von Arsentriäthyloxyd.

Erhitzt man die Verbindung in einem Röhrchen, so färbt sie sich dunkel und schmilzt bei 160° zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung wieder erstarrt; stärker erhitzt verwandelt sie sich bei 190° unter theilweiser Zersetzung in Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Röhre zu hellgelben Tropfen verdichten; eine Ausscheidung von Jod wird dabei nicht beobachtet.

Die wässerige Lösung des Jodarsentriäthyls giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber; aus essigsaurem Bleioxyd wird ebenso Jodblei ausgeschieden. In Quecksilberchloridlösung entsteht ein weifser, im Ueberschufs derselben löslicher Niederschlag.

1) 0,740 Grm. Substanz gaben 0,480 Grm. Kohlensäure = 17,68 pC. Kohlenstoff und 0,277 Grm. Wasser = 4,14 pC. Wasserstoff.

2) 0,280 Grm. Substanz gaben 0,316 Grm. Jodsilber = 60,98 pC. Jod.

3) 0,137 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Jodsilber = 60,74 pC. Jod.

4) 0,255 Grm. Substanz gaben 0,284 Grm. Jodsilber = 60,19 pC. Jod.

		berechnet		gefunden		
1 Atom	Arsenik	75	18,03			
12 „	Kohlenstoff	72	17,31	17,68		
15 „	Wasserstoff	15	3,60	4,14		
2 „	Jod	254	61,06	60,98	60,74	60,19
		416	100,00			

Formel : $As (C_4H_5)_3 + J_2 = AsAe_3J_2$.

Von *Chlorarsentriäthyl* konnten bis jetzt nur Spuren erhalten werden; eine Methode, dasselbe in gröfseren Mengen darzustellen, fehlt noch. Bringt man eine weingeistige Lösung von Arsentriäthyloxyd mit concentrirter Salzsäure zusammen und setzt nachher Wasser zu, so wird das Oxyd wieder unverändert ausgeschieden, doch nimmt dabei die Flüssigkeit einen unerträglichen, die Augen stark angreifenden Geruch an, welcher dem Arsentriäthyloxyd durchaus nicht eigen ist, und daher nur von einer kleinen Menge der Chlorverbindung herrühren kann. Durch Zersetzung von Jodarsentriäthyl mit Quecksilberchlorid wird die Verbindung ebenfalls nicht erhalten.

Salpetersaures Arsentriäthyloxyd erhält man, wenn das reine Radical oder das Oxyd mit verdünnter Salpetersäure oxydirt wird. Dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, so erhält man einen dicken Syrup, aus welchem sich nach längerem Stehen unter dem Exsiccator Krystalle ausscheiden, die jedoch an der Luft sehr schnell Wasser aufnehmen und zerfliefsen.

III. Arsenäthylium.

Die Bildung dieses Radicals erfolgt analog der des Stibäthyliums und Stibmethyliums, indem sich 1 Atom Arsentriäthyl mit 1 Atom Jodäthyl zu Jodarsenäthylium ($AsAe_4J$) vereinigt. Das reine Arsenäthylium ist nicht bekannt; was

die Verbindungen desselben betrifft, so ergiebt sich hier eine vollständige Uebereinstimmung mit dem Stibmethylium, und somit auch mit Kalium oder Ammonium. Das Arsenäthylium vereinigt sich mit 1 Atom Chlor, Brom, Jod zu krystallisirbaren Salzen; es giebt mit 1 Atom Sauerstoff eine Basis, welche in Beziehung auf alkalische Eigenschaften dem Kali sehr nahe kommt und mit den Säuren neutrale und saure Salze bildet. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre grofse Krystallisationsfähigkeit, sowie durch ihre Beständigkeit aus; an der Luft verändern sie sich nicht im geringsten, sie sind alle vollkommen geruchlos und sehr leicht löslich in Wasser. Ihr Geschmack ist bitter; giftige Eigenschaften scheinen sie nicht zu besitzen. Durch alle diese Verhältnisse unterscheiden sie sich bedeutend von den Arsenbiäthyl- und Arsentriäthylverbindungen.

Bis jetzt habe ich folgende Salze des Arsenäthyliums analysirt :

Jodarsenäthylium. — Kommt Arsentriäthyl mit Jodäthyl zusammen, so erfolgt die Verbindung gewöhnlich schon nach einigen Stunden, in der Kälte schneller als in der Wärme, und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu Krystallen. — Das Jodarsenäthylium, welches nach den beiden oben angegebenen Methoden zur Darstellung der Arsenäthyle leicht in bedeutender Menge erhalten wird, krystallisirt gewöhnlich in farblosen langen Nadeln, welche sich nach längerer Aufbewahrung oft etwas dunkel färben. In Wasser und Weingeist sind dieselben leicht löslich, unlöslich jedoch in Aether, ebenso in ätherhaltigem Weingeist. In chemischer Beziehung verhält sich das Salz ganz wie Jodkalium; durch Salpetersäure wird sogleich Jod ausgeschieden, ebenso durch Schwefelsäure, wobei zugleich noch Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure frei werden. Erhitzt man die Krystalle, so zerfallen sie zu Pulver und es entwickeln sich weifse, an

der Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches Arsenik sublimirt; eine Ausscheidung von Jod oder Jodarsenik wird dabei nur in geringem Maſse beobachtet.

Das Jodarsenäthylium besteht aus :

1 Atom	Arsenik	75	23,58
16 „	Kohlenstoff	96	30,19
20 „	Wasserstoff	20	6,29
1 „	Jod	127	39,94
		318	100,00

Formel : $As (C_4H_5)_4 + J = AsAe_4J$.

Die Analysen desselben finden sich S. 312 und 317.

Bringt man eine wässerige Lösung von Jodarsenäthylium mit einem Ueberschuſs von frisch bereitetem Silberoxydhydrat in Berührung, so bildet sich sogleich Jodsilber, und in der Lösung befindet sich *Arsenäthyliumoxyd.* Filtrirt man die Flüssigkeit und verdunstet das Filtrat bei möglichst abgehaltener Luft, so bleibt die Verbindung als weiſse Masse zurück, welche sehr stark alkalisch reagirt, und an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht. Die alkalischen Eigenschaften des Arsenäthyliumoxyds sind eben so stark, wie die des Stibmethyliumoxyds; aus Ammoniaksalzen scheidet es schon in der Kälte Ammoniak aus, ebenso werden die Erden, sowie die schweren Metalloxyde aus ihren Lösungen durch dasselbe sogleich gefällt.

Chlorarsenäthylium. — Diese Verbindung kann nicht durch Zersetzung von Jodarsenäthylium mit Quecksilberchlorid erhalten werden, indem beim Zusammenbringen der beiden Lösungen kein Jodquecksilber, sondern eine weiſse Doppelverbindung gefällt wird. Am besten bereitet man das Salz durch Sättigen einer Lösung von Arsenäthyliumoxyd mit verdünnter Salzsäure; es bleiben dann beim Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle zurück, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft sehr schnell zerflieſsen. Dieselben besitzen

einen bittern Geschmack; sie sind in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem Chlorarsenäthylium sogleich chlorwasserstoffsaures Gas ab. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht in der wässerigen Lösung des Salzes sogleich ein Niederschlag von Chlorsilber; durch Quecksilberchloridlösung wird eine weifse unlösliche Doppelverbindung gefällt. Erhitzt man die Krystalle, so schmelzen dieselben zuerst in ihrem Krystallwasser und verlieren dasselbe nach und nach, während zugleich eine Zersetzung eintritt; zuletzt verschwindet das Salz vollständig, unter Bildung flüchtiger Producte.

Das Krystallwasser des Salzes kann nicht direct bestimmt werden, indem beim Austreiben desselben in der Wärme nach und nach zugleich eine Zersetzung des Chlorarsenäthyliums selbst eintritt. Verdunstet man eine wässerige Lösung desselben neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, so bleiben Krystalle zurück, welche nach den Chlorbestimmungen 8 Atome Krystallwasser zu enthalten scheinen.

1) 0,129 Grm. dieser Krystalle gaben 0,062 Grm. Chlorsilber = 11,88 pC. Chlor.

2) 0,130 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. Chlorsilber = 11,98 pC. Chlor.

Diefs entspricht :

			berechnet		gefunden	
1	Atom	Arsenik	75	25,13		
16	„	Kohlenstoff	96	32,16		
20	„	Wasserstoff	20	6,70		
1	„	Chlor	35,5	11,89	11,88	11,98
8	„	Wasser	72	24,12		
			298,5	100,00		

Die Formel ist demnach : $AsAe_4Cl + 8$ aq.

Zweifach-schwefelsaures Arsenäthyliumoxyd wurde durch Fällung von Jodarsenäthylium mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, welche überschüssige Schwefelsäure

enthielt, erhalten. Nach dem Filtriren und Abdampfen blieben körnige Krystalle zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden konnten. Dieses Salz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, schwer dagegen in Aether; der Geschmack desselben ist anfangs sauer, hinterher bitter. Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmilzt dasselbe zuerst unter Knistern, und liefert dann saure Dämpfe, welche sich an der Luft nicht entzünden.

1) 0,352 Grm. Substanz gaben 0,4265 Grm. Kohlensäure = 33,05 pC. Kohlenstoff und 0,2400 Grm. Wasser = 7,55 pC. Wasserstoff.

2) 0,1435 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,23 pC. Schwefelsäure.

3) 0,085 Grm. Substanz gaben 0,070 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,27 pC. Schwefelsäure.

			berechnet		gefunden	
1	Atom	Arsenik	75	26,04		
16	"	Kohlenstoff	96	33,33	33,05	
20	"	Wasserstoff	20	6,94	7,55	
1	"	Sauerstoff	8	2,78		
1	"	Wasser	9	3,13		
2	"	Schwefelsäure	80	27,78	28,23	28,27
			288	100,00		

Formel : $AsAe_4O, HO + 2 SO_3$.

Ueber das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen;

von *G. Herth.*

Die neuerdings von Professor Schlofsberger angeregte Frage : welchen Einflufs hat der Artenunterschied der Pflanzen auf das Resorptionsvermögen ihrer Wurzeln?*)

*) Diese Annalen LXXXI, 172.

veranlafste nachstehende, mit Veronica Beccabunga und Veronica Anagallis angestellte Versuche.

Die zur Untersuchung dienenden Pflanzenexemplare wurden Anfang Mai als junge, einzeln stehende Pflänzchen, aus einem mit fliefsendem Wasser versehenen Graben in einem frisch angeschlämmten, sehr lockeren Sandboden mit der gröfsten Vorsicht herausgenommen, und einzeln in mit Schlammsand gefüllte unglasirte Blumentöpfe an ihrem ursprünglichen Standort der weiteren Entwickelung überlassen.

Nach Verlauf von 4 Wochen, während welcher sich die Pflanzen kräftig entwickelten und dem Blühen nahe waren, wurden sie unter Wasser durch Zerschlagen der Töpfe von dem sie umgebenden Sande befreit, und durch wiederholtes Einstellen und Abwaschen mit destillirtem Wasser vollends gereinigt.

Die Gröfse der Exemplare betrug bei Veronica Beccabunga 1 Fufs, bei Veronica Anagallis 1½ Fufs. Der Stengel des letztern war, wie diefs der Artenunterschied mit sich bringt, stärker und mehr ästig, als der von V. Beccabunga.

Die Salzlösungen bestanden, wie die von Schlofsberger angewendeten, aus chemisch reinem neutralem schwefelsaurem Kali und Chlorkalium.

Die oben etwas verjüngten hohen Gläser mit annähernd gleichen Mündungen enthielten jedes 0,318 Grm. neutrales schwefelsaures Kali und 0,318 Grm. Chlorkalium in 794 CC. reinem destillirtem Wasser gelöst. Beide Salze wurden vor dem Versuche schwach geglüht.

In jedes dieser Gläser wurden nun je nach der Blätterzahl 3 bis 4 Exemplare der Pflanzenspecies gebracht, um wo möglich eine gleiche Verdunstungsoberfläche und eine annähernd gleiche Absorptionszeit herzustellen.

Sämmtliche Gläser wurden in ein nach Norden gelegenes Zimmer in Wasser von 12° R. gestellt und diese Temperatur

durch öfter erneuertes frisches Wasser während der ganzen Versuchszeit so viel als möglich constant erhalten. Die Lufttemperatur betrug im Mittel 15° R., welche Temperatur während des ganzen Versuchs kaum um einen Grad wechselte.

Die Gläser I, II, III enthielten Exemplare von Veronica Beccabunga.

Die Gläser IV, V, VI enthielten Exemplare von Veronica Anagallis.

Das Glas VII, ohne Pflanzen, war zum Messen des freiwillig verdunsteten Wassers bestimmt.

Durch das gesunde Aussehen der Pflanzen während der Versuchszeit verleitet, liefs ich 150 CC. der Lösung absorbiren, welche Absorption 6 bis 7 Tage erforderte.

Die Pflanzen standen jetzt in voller Blüthe und vegetirten nach Beendigung des Versuchs in Flufswasser gestellt noch 3 Wochen freudig fort.

In dem Glas VII, ohne Pflanzen, betrug die freiwillige Verdunstung 5 CC.

Die Lösungen waren nach dem Versuche neutral geblieben, nur hatten sie eine etwas gelbe Färbung angenommen, welche auch beim Abdampfen eine starke Bräunung der Salzrückstände bewirkte.

Um nun aus den Resorptionsrückständen die Absorptionsgröfsen zu erfahren, wurde aus jeder Flasche eine bestimmte Menge der Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium die an Kali gebundene Schwefelsäure heifs gefällt.

A. Auf diese Weise wurden aus 171,674 Grm. der Resorptionsrückstände folgende Zahlenwerthe erhalten :

a. *Versuch mit Veronica Beccabunga.*

Lösung I lieferte 0,106 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0364 Schwefelsäure = 0,0792 schwefelsaures Kali.

Lösung II lieferte 0,108 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0371 Grm. Schwefelsäure = 0,0806 Grm. schwefels. Kali.

Lösung III lieferte 0,109 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0374 Grm. Schwefelsäure = 0,0814 Grm. schwefels. Kali.

b. *Versuch mit Veronica Anagallis.*

Lösung IV lieferte 0,108 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0371 Grm. Schwefelsäure = 0,0806 Grm. schwefels. Kali.

Lösung V lieferte 0,107 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0367 Grm. Schwefelsäure = 0,0799 Grm. schwefels. Kali.

Lösung VI lieferte 0,108 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0371 Grm. Schwefelsäure = 0,0806 Grm. schwefels. Kali.

B. Die Bestimmung des Chlorkaliums geschah auf indirecte Weise der durch Abdampfen und Glühen erhaltenen fixen Bestandtheile einer bestimmten Menge der Lösung.

Aus 85,837 Grm. der Resorptionsrückstände wurden erhalten :

a. *Versuch mit Veronica Beccabunga.*

Lösung I lieferte 0,0712 Grm. f. R.
„ II „ 0,0724 „ „ „
„ III „ 0,0722 „ „ „.

b. *Versuch mit Veronica Anagallis.*

Lösung IV lieferte 0,0737 Grm. f. R.
„ V „ 0,0735 „ „ „
„ VI „ 0,0737 „ „ „

Zieht man von diesen Gesammtrückständen aus 85,837 Grm. der Salzlösungen die in A. gefundenen Mengen des schwefelsauren Kalis (halbirt) ab, so ergeben sich für den Gehalt an Chlorkalium folgende Werthe :

Lösung	I.	0,0712	minus	0,0396	=	0,0316	Chlorkalium.
„	II.	0,0724	„	0,0403	=	0,0321	„
„	III.	0,0722	„	0,0407	=	0,0315	„
„	IV.	0,0737	„	0,0403	=	0,0334	„
„	V.	0,0735	„	0,0388	=	0,0347	„
„	VI.	0,0737	„	0,0403	=	0,0344	„

Aus diesen Resultaten geht hervor :

1) Beide Pflanzenspecies haben mit den 150 CC. Wasser auch bestimmte Salzmengen aufgenommen, sonst hätten in 85,837 Grm. der Resorptionsrückstände 0,0854 Grm. fixe Bestandtheile gefunden werden müssen. (Nach Abzug der 5 CC. freiwilligen Verdunstungswassers.)

Die von Saussure *) und Schloſsberger **) an Landpflanzen gemachte Erfahrung, daſs die von ihnen untersuchten Pflanzen, trotz der ihnen schon sehr verdünnt dargebotenen Salzlösungen, noch salzärmere aufgenommen, bestätigt sich auch an Wasserpflanzen; indem die Lösungen vor dem Versuche auf 85,837 Grm. der Resorptionsrückstände (nach Abzug des freiwilligen Verdunstungswassers) 0,0692 Grm. f. R., nach dem Versuch 0,0712 bis 0,0737 Grm. betrugen.

2) In allen Versuchen sind gewisse Mengen von beiden Salzen aufgenommen worden, im andern Falle hätte auf 85,837 Grm. der Resorptionsrückstände eine Anhäufung von 0,0427 Grm. entstehen müssen, während das Maximum der Salzanhäufung nur 0,0407 Grm. beträgt.

Das Aufsaugungsvermögen beider Veronicaarten ist für schwefelsaures Kali ein sehr geringes, ein entschieden gröſseres für Chlorkalium. Es haben wahrscheinlich beide Arten

*) Recherches chimique sur la vegetation Ch. 48.

**) Diese Ann. LXXXI, 172.

gleiche Mengen schwefelsaures Kali aufgenommen, indem die Differenzen bei beiden Arten ziemlich gleich sind. Es trifft daher das gröfsere Aufsaugungsvermögen der Veronica Beccabunga nur das Chlorkalium.

Untersuchungen über die von der Nitroweinsäure sich ableitenden Verbindungen;

von *V. Dessaignes* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) eine neue Säure kennen gelehrt, welche bei der freiwilligen Zersetzung der Nitroweinsäure im Wasser sich bildet. Wird diese Säure, die ich als *Tartronsäure* bezeichnen werde und welche die Zusammensetzung $C_8H_4O_{10}$ besitzt, auf 160° erhitzt, so schmilzt sie unter Entwicklung einer grofsen Menge Kohlensäure und Ausstofsung eines eigenthümlichen sauren Geruchs. Erhöht man die Temperatur auf 180° und erhält sie hier bis die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hat, so ist der Rückstand in der Retorte eine zähe, wenig gefärbte Substanz, welche innerhalb zwei oder drei Tagen fest und brüchig wird. Sie wurde zerkleinert, mit heifsem Wasser ausgewaschen, rasch zwischen Fliefspapier und dann im luftleeren Raume getrocknet. Sie ist dann ein weifses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in heifsem Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Sie schmilzt gegen 180° und giebt dabei kein Wasser ab. Ich löste sie in heifsem wässerigem Kali, bis Neutralisation erreicht war. Es entsteht so ein Kalisalz, welches kein

*) Compt. rend. XXXVIII, 44.

**) Diese Annalen LXXXII, 362. D. R.

Metallsalz, mit Ausnahme des salpetersauren Silberoxyds, fällt. Der zuerst flockige Niederschlag wird später von selbst krystallinisch. Er löst sich in heifsem Wasser. Erhitzt man zu stark oder zu lange, so schwärzt sich die Flüssigkeit durch die Ausscheidung von reducirtem Silber; läfst man aber eine filtrirte, etwas verdünnte Lösung langsam erkalten, so erhält man ziemlich dicke, durchsichtige, glänzende, farblose, manchmal etwas grauliche Krystalle. Dieses Salz wurde nach dem Trocknen im luftleeren Raume mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt.

I. 0,6505 Grm. gaben 0,303 Kohlensäure und 0,129 Wasser.
II. 0,645 Grm. liefsen beim Glühen 0,362 Silber.
III. 0,345 Grm. liefsen beim Glühen 0,193 Silber.

	I.	II.	III.		berechnet
Kohlenstoff	12,70	—	—	C_4	12,50
Wasserstoff	2,20	—	—	H_4	2,08
Sauerstoff	—	—	—	O_7	29,17
Silber	—	56,12	55,94	Ag	56,25
					100,00.

Dieses Salz enthält noch Wasser, und seine Formel ist $C_4H_3O_6$, AgO, HO. In der That wird es beim Erhitzen auf 100° undurchsichtig, röthet sich schwach, und verliert 4,79 pC. Wasser. Die Rechnung verlangt 4,68. Dasselbe entwässerte Salz wurde analysirt : 0,495 Grm. gaben 0,240 Kohlensäure und 0,083 Wasser, entsprechend 13,22 pC. Kohlenstoff und 1,86 pC. Wasserstoff; es berechnen sich 13,11 pC. Kohlenstoff und 1,64 pC. Wasserstoff.

Ich habe die in diesem Silbersalz enthaltene Säure mittelst Salzsäure abgeschieden. Durch Verdunstung der filtrirten Flüssigkeit im luftleeren Raume erhielt ich eine Masse flacher Krystalle, deren Oberfläche eine mit, manchmal gekrümmten, Streifen versehene Krystallplatte ist. Diese Säure wurde nach dem Trocknen im luftleeren Raume ana-

lysirt; 0,318 Grm. gaben 0,369 Kohlensäure und 0,151 Wasser, auf 100 Theile berechnet :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	31,64	C_4	31,58
Wasserstoff	5,27	H_4	5,26
Sauerstoff	—	O_6	63,16
			100,00.

Diese Säure hat somit dieselbe Zusammensetzung, wie die aus dem Glycocoll erhaltene Glycolsäure, und ich glaube selbst, dafs sie mit dieser ganz identisch ist. Die Glycolsäure, wie sie Strecker erhielt *), ist nicht zum Krystallisiren zu bringen, aber ohne Zweifel ist sie nicht ganz rein. Ich hatte von meiner Arbeit über das Glycocoll her, welche ich in Folge der in Deutschland ausgeführten Untersuchungen unterbrach, noch einige Gramme dieser Säure aufbewahrt. Ich habe sie neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der flockige Niederschlag wurde nach und nach krystallinisch; ich löste ihn in heifsem Wasser und liefs alles bei gelinder Wärme digeriren. Die Flüssigkeit schwärzte sich durch eine erhebliche Menge reducirten Silbers. Heifs filtrirt gab sie schöne farblose glänzende Krystalle, welche in ihrer Form den so eben besprochenen ähnlich waren. Diese Krystalle, vorher im leeren Raume getrocknet, hinterliefsen beim Glühen 56,03 pC. Silber. Ich habe aufserdem auch mittelst Salzsäure die in diesen Krystallen enthaltene Säure abgeschieden; dieselbe krystallisirte im leeren Raume sehr gut und glich ganz der von mir aus der Tartronsäure erhaltenen Säure, deren Zusammensetzung sie auch besafs. 0,3085 Grm. der im leeren Raume getrockneten Säure gaben 0,358 Kohlensäure und 0,152 Wasser, oder 31,56 pC. Kohlenstoff und 5,45 Wasserstoff; die Rechnung verlangt 31,58 pC.

*) Diese Annalen LXXX, 38. D. R.

Kohlenstoff und 5,26 Wasserstoff. Die reine Glycolsäure krystallisirt also recht gut im luftleeren Raume, aber sie ist sehr zerfliefslich.

Die unlösliche Substanz, welche sich bei der trocknen Destillation der Tartronsäure bildet, steht vermuthlich zu der Glycolsäure in derselben Beziehung, wie das Lactid zu der Milchsäure. Gut ausgewaschen ist diese Substanz geschmacklos, aber beim Trocknen nimmt sie einen schwachen sauren Geschmack an, was ich einer theilweisen Verbindung mit Wasser zuschreibe. Es war mir unmöglich, diese Substanz wasserfrei zu erhalten, was mir selbst durch Schmelzen derselben bei 180° nicht gelang. Die Analysen, welche ich mit derselben anstellte, stimmen zwar unter sich, aber nicht ganz gut mit der Formel $C_4H_2O_4$, welche ich dieser Substanz im reinen Zustande beilege. Ich erhielt :

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	40,40	40,39	C_4	41,38
Wasserstoff	3,77	3,80	H_2	3,45
Sauerstoff	—	—	O_4	55,17
				100,00.

Diese Substanz, welche man mithin als *Glycolid* bezeichnen könnte, verbindet sich bei sehr lange andauernder Einwirkung von heifsem Wasser vollständig mit Wasser. Man erhält so eine unkrystallisirbare Säure, welche, mit einem Alkali neutralisirt und heifs mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, Krystalle von glycolsaurem Silberoxyd giebt. Wirklich hinterliefsen diese Krystalle, nach dem Waschen und Trocknen im luftleeren Raume, beim Glühen 56,18 pC. Silber, und mittelst Salzsäure zersetzt gaben sie eine mit der Glycolsäure in allen Stücken übereinstimmende krystallisirbare Säure.

Ich erhielt auch das *Glycolamid*, welches nicht mit dem Glycocoll identisch ist, obschon es dieselbe Zusammen-

setzung besitzt, wie denn auch das Lactamid mit dem Alanin nur isomer ist. Erhitzt man trockenes saures tartronsaures Ammoniak im Oelbad, so schmilzt es gegen 150° und entwickelt unter Aufschäumen eine grofse Menge Kohlensäure. Nach einiger Zeit wird die Gasentwicklung viel schwächer. Unterbricht man dann die Operation, so hat man einen dicken, farblosen, deliquescirenden Syrup, welcher ein Ammoniaksalz, vermuthlich glycolsaures Ammoniak ist. Erhitzt man noch eine oder zwei Stunden länger, so überzieht sich der Hals der Retorte mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniak; der Rückstand wird jetzt bei dem Erkalten zu einer etwas braunen krystallinischen Masse. Ich erhielt aus dieser Masse durch wiederholtes Umkrystallisiren schöne farblose Krystalle eines in Wasser sehr löslichen, in Alkohol wenig löslichen, fade und schwach süfslich schmeckenden Körpers. Er efflorescirt oft bei dem Krystallisiren und zeigt dann ähnliche Verzweigungen, wie sie für den Salmiak characteristisch sind. Die Lösung dieses Körpers fällt weder das Platinchlorid noch irgend ein Metallsalz; sie verhält sich gegen Reagenspapier schwach sauer; mit Kali entwickelt sie in der Kälte einen schwachen Geruch nach Lauge, beim Erhitzen reichlich Ammoniak. Das Glycolamid bildet sich auch, wenn man Glycolid in Ammoniak in der Wärme auflöst.

I. 0,5275 Grm. Glycolamid, welches aus saurem tartronsaurem Ammoniak dargestellt und im luftleeren Raume getrocknet worden war, gaben 0,623 Kohlensäure und 0,328 Wasser. — 0,406 Grm. derselben Substanz ergaben bei der Bestimmung nach Peligot's Methode 0,074 Stickstoff.

II. 0,575 Grm. Glycolamid, welches aus Glycolid und Ammoniak dargestellt worden war, gaben 0,673 Kohlensäure und 0,348 Wasser. — 0,350 Grm. derselben Substanz gaben 0,0646 Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	32,21	32,00	C_4	32,00
Wasserstoff	6,91	6,72	H_5	6,66
Stickstoff	18,09	18,47	N	18,66
Sauerstoff	—	—	O_4	42,68
				100,00.

Ich erhitzte das Glycolamid mit einer siedenden Lösung von Kali, bis aller Geruch nach Ammoniak aufgehört hatte, neutralisirte die Flüssigkeit mit Salpetersäure und fällte mittelst salpetersauren Silberoxyds. Ich erhielt auf diese Art schöne Krystalle von glycolsaurem Silberoxyd, welche beim Glühen 58,26 pC. Silber hinterliefsen. Auch aus diesem Silbersalz erhielt ich krystallisirte Glycolsäure.

Es ist mir wahrscheinlich, dafs die Homolactinsäure von Cloez *) unreine Glycolsäure ist. Ich erhielt einmal das glycolsaure Silberoxyd in biegsamen Blättern, dem wasserfreien homolactinsauren Silberoxyd ähnlich; aber diese Blätter wurden beim Waschen undurchsichtig und gaben wieder körnige Krystalle von wasserhaltigem glycolsaurem Silberoxyd.

Die Bildung der im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen läfst sich ausdrücken durch die Gleichungen :

$$\underset{\text{Tartronsäure.}}{C_6H_4O_{10}} = \underset{\text{Glycolid.}}{C_4H_2O_4} + C_2O_4 + H_2O_2$$

$$\underset{\text{Glycolid.}}{C_4H_2O_4} + KO, HO = \underset{\text{Glycols. Kali.}}{C_4H_3O_5, KO}$$

$$\underset{\text{Saures tartrons. Ammoniak.}}{C_6H_4O_{10}, NH_3} = \underset{\text{Glycolamid.}}{C_4H_5NO_4} + C_2O_4 + H_2O_2$$

$$\underset{\text{Glycolid.}}{C_4H_2O_4} + NH_3 = \underset{\text{Glycolamid.}}{C_4H_5NO_4}$$

*) Diese Annalen LXXXIV, 282. D. R.

Ueber die Producte der Destillation des Guajakharzes;

von *C. Völckel.*

Unverdorben beobachtete zuerst, dafs bei der Destillation des Guajakharzes zwei verschiedene flüchtige Oele erhalten werden, wovon das eine leichter, das andere schwerer als Wasser ist. Letzteres wurde von Sobrero *), sowie von Pelletier und Deville **) untersucht. Ersterer nannte dasselbe Pyroguajaksäure; letztere gaben ihm den Namen Guajacylwasserstoff. In dem Folgenden will ich dafür den bereits gebräuchlichen Namen Guajacol beibehalten.

Aus den Resultaten der Untersuchungen von Sobrero, sowie von Pelletier und Deville ergiebt es sich, dafs das Guajacol in seinem chemischen Verhalten dem Kreosot sehr nahe steht. Diese Aehnlichkeit, sowie die nicht ganz mit einander übereinstimmenden Angaben von Sobrero und Pelletier und Deville in Betreff der Zusammensetzung und mehrerer Eigenschaften des Guajacols, bestimmten mich, eine neue Untersuchung dieses Körpers, sowie des zweiten flüchtigen Oels, das bei der Destillation des Guajaks erhalten wird und leichter ist als Wasser, vorzunehmen.

Das Guajakharz schmilzt ziemlich leicht. Bei der Destillation geht zuerst Wasser über, das den characteristischen Geruch des Guajakharzes besitzt, in Berührung mit der Luft sich färbt und nach einiger Zeit einen braunen Körper absetzt. Sowie das Harz geschmolzen ist, destillirt mit etwas Wasser, das schwach sauer reagirt, ein gelbes Oel von eigenthümlichem durchdringendem Geruch, das leichter ist als

---

*) Diese Annalen XLVIII, 19.

**) Journ. f. pract. Chemie XXXIII, 316.

Wasser, über. Bei stärkerem Erhitzen folgt ein dickflüssiges gelbbraunes schweres Oel. Zu Ende der Destillation bläht sich der geschmolzene schwarze Inhalt der Retorte stark auf, und es bleibt poröse Kohle zurück.

Das gemischte Oel wurde umdestillirt. Es geht hier zuerst mit etwas Wasser das leichte gelbe Oel über. Die Destillation wurde nur so lange fortgesetzt, als das übergehende Oel noch auf dem Wasser schwamm, und unterbrochen, sowie es in Wasser untersank.

Guajol.

Mit diesem Namen bezeichne ich das leicht flüchtige gelbe Oel. Dasselbe wurde nochmals mit Wasser destillirt und über Chorcalcium entwässert.

Bei der Destillation in einer Retorte, in die ein Thermometer eingesenkt wurde, beginnt es schon unter 100° C. überzugehen; bei etwas über 100° C. fängt es an zu kochen; der Siedepunkt erhebt sich aber rasch auf 115° C., und es destillirt nun der gröfste Theil des Oels bis 125° C. über. Der bei dieser Temperatur bleibende geringe Rückstand von stark gefärbtem Oele besteht gröfstentheils aus Guajacol. Um nun das Guajol so viel als möglich von dem ungleich schwerflüchtigen Guajacol zu trennen, wurde dasselbe noch einige Male umdestillirt, und die Destillation jedesmal unterbrochen, sowie der Siedepunkt auf 120° C. gestiegen war. Bei der letzten Destillation wurde das von 115 bis 120° C. destillirende Guajol in zwei Portionen aufgefangen, die bei der Analyse eine gleiche Zusammensetzung ergaben.

I. 0,201 Grm. der ersten Portion gaben nämlich 0,515 Grm. Kohlensäure und 0,171 Grm. Wasser.

II. 0,200 Grm. der zweiten Portion gaben 0,513 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	69,87	69,95
Wasserstoff	9,43	9,38
Sauerstoff	20,70	20,67
	100,00	100,00.

Die einfachste Formel, welche man auf diese Zahlen berechnen kann, ist : $C_9H_7O_2$.

9 Aeq.	Kohlenstoff	675,00	70,13
7 „	Wasserstoff	87,50	9,10
2 „	Sauerstoff	200,00	20,77
		962,50	100,00.

Das Guajol ist seinem Verhalten nach ein sehr merkwürdiges Oel. Es hat selbst nach wiederholten Destillationen eine gelbe Farbe; aber bei jeder Destillation wird dasselbe, wenn auch nur in sehr geringem Mafse, zersetzt. Das kochende Oel färbt sich gelbbraun, und es bleibt eine sehr geringe Menge eines gelbbraunen Körpers zurück, von ähnlicher Art wie der gelbbraune Körper, in den das Oel durch Behandlung mit Kali übergeht. Es hat einen starken, ganz eigenthümlichen, angenehmen, schwach bittermandelartigen Geruch, der in einer Hinsicht einige Aehnlichkeit hat mit dem Geruche der gelben Oele, die bei der Destillation des Zuckers erhalten werden, und die von 80 bis 120° C. überdestilliren. In anderer Beziehung aber ist der Geruch des Guajols doch so verschieden von dem dieser Oele, dafs beide nicht gut mit einander verwechselt werden können.

Der Geschmack des Guajols ist sehr stark, stechend brennend. Das spec. Gewicht desselben ist 0,871 bei 15° C. In Wasser ist dasselbe nur in geringer Menge löslich; Alkohol und Aether dagegen nehmen das Guajol in allen Verhältnissen auf.

Von Säuren und Alkalien wird das Guajol sehr leicht verändert. Verdünnte Salpetersäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur eine stärkere Färbung; bei dem Erwärmen dagegen erfolgt eine sehr heftige Einwirkung. Das Oel löst sich in der Säure auf, und nach beendigter Einwirkung scheidet Wasser eine gelbe harzartige Substanz ab. Concentrirte Salpetersäure wirkt ebenso, nur ist die Einwirkung viel heftiger.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Guajol unter Erwärmen mit braunrother Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nur eine kleine Menge eines harzartigen Körpers ab. Es scheint demnach, dafs die Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung mit dem Guajol eingeht.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Guajol nach und nach in einen braunrothen Körper.

Das Guajol absorbirt nur sehr wenig trocknes salzsaures Gas. Das Oel nimmt hierdurch eine dunklere Farbe an.

Trockenes Chlorgas wird unter Erwärmen von dem Guajol aufgenommen. Es entsteht ein schweres gelbes Oel, das einen ganz besonderen, von dem des Guajols verschiedenen Geruch besitzt.

Das Guajol zeigt gegen Kalilösung ein sehr merkwürdiges Verhalten. Bei dem Schütteln mit Kali wird das Guajol momentan entfärbt; allein gleich darauf nimmt das unter dem Oele befindliche Kali eine röthliche Farbe an, die in kurzer Zeit durch blau-violett in eine gelbbraune oder rothbraune übergeht. Das Oel selbst färbt sich zuerst röthlich, alsdann violett und blau. Bei dem Schütteln des Oels mit der Kalilösung geht nun die blaue Farbe in eine carmoisinrothe über. Nach und nach verwandelt sich das Oel in einen harzartigen Körper, der je nach der Concentration der Kalilösung eine verschiedene Farbe zeigt, als : gelb, braungelb, gelbbraun, rothbraun. In concentrirter Kalilauge ist die rothbraune Sub-

stanz mit rothbrauner Farbe löslich, durch Zusatz von Wasser wird sie aber wieder abgeschieden. In Weingeist ist sie leicht löslich.

In der Wärme geht diese Umwandlung viel schneller von statten. Da das gelbe Guajol durch Schütteln mit Kalilösung momentan entfärbt wird, so folgt daraus, dafs die gelbe Farbe demselben nicht eigenthümlich ist, sondern einem Umänderungsproduct angehört. Man sollte nun auf den ersten Blick glauben, das Guajol müfste durch Destillation mit nur wenig und stark verdünnter Kalilauge farblos erhalten werden können; allein dem ist nicht so, das Guajol geht wieder gelb gefärbt über.

Das Guajol wird in nicht gar grofser Menge bei der Destillation des Guajakharzes erhalten; 3 Pfunde Guajakharz gaben ungefähr 50 Grm. Guajol.

Guajacol.

Dieses macht den Hypttheil der Zersetzungsproducte des Guajakharzes aus, und ist in dem dickflüssigen Oele vorhanden, von dem das leichter flüchtige Guajol abdestillirt wurde.

Sobrero gewinnt daraus das Guajacol durch blofse Destillation auf folgende Weise: „Das zuerst Uebergehende wird besonders aufgefangen und die Destillation nicht zu Ende getrieben. Was zwischen dem ersten und letzten Drittheil übergeht, kann als reines Guajacol betrachtet werden. Dieses ist aber noch gelblich gefärbt, und mufs, um es ganz farblos zu erhalten, noch einmal in einem Strome von Kohlensäure destillirt werden."

Das auf die so eben angegebene Weise erhaltene Guajacol besitzt nach demselben folgende Eigenschaften: Es hat den Geruch und Geschmack des rohen Destillats der trockenen Destillation des Guajakharzes; die Dichtigkeit desselben

ist = 1,119 bei 22° C.; der Siedepunkt desselben liegt bei 210° C. und erhält sich constant, wenn man die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure vornimmt; an der Luft oxydirt sich das Guajacol und der Siedepunkt steigt dann allmählig. Es absorbirt den Sauerstoff mit der gröfsten Begierde, färbt sich hierbei zuerst roth und wird zuletzt ganz undurchsichtig.

Dem Guajacol kommt nach Sobrero die Formel : $C_{15}H_9O_4$ zu.

Aeq.	berechnet		gefunden			
15 Kohlenstoff	1125,00	68,70	68,92	68,63	68,35	68,84
9 Wasserstoff	112,50	6,87	6,79	6,89	6,72	6,84
4 Sauerstoff	400,00	24,43	24,29	24,48	24,93	24,32
	1637,50	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Pelletier und Deville bemerken, dafs man das Guajacol nach dem Verfahren von Sobrero nicht rein erhalte. Das Guajacol verlange dieselbe Darstellungsweise wie das Kreosot. Es sey alsdann vollkommen farblos und an der Luft unveränderlich. Der Einwirkung von wässerigem Kali und der Luft ausgesetzt, durchlaufe es alle die verschiedenen Färbungen, welche das Harz unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes annimmt. Das Guajacol fanden Pelletier und Deville nach der Formel : $C_{14}H_8O_4$ zusammengesetzt.

14 Aeq. Kohlenstoff	1050	67,74
8 „ Wasserstoff	100	6,45
4 „ Sauerstoff	400	25,81
	1550	100,00.

Um das Guajacol rein zu erhalten, habe ich genau dasselbe Verfahren eingehalten, das ich bei der Reindarstellung des Kreosots beschrieben habe. Das unreine Guajacol (das oben erwähnte dickflüssige Oel) wurde in Kalilauge aufgelöst, die stark alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, und nun

so lange gekocht, als noch gelbes leichtes Oel überging. Es zeigt sich hier dieselbe Erscheinung, wie bei dem Kreosot: Es verflüchtigt sich nämlich immer eine kleine Menge Guajacol mit den Wasserdämpfen, selbst wenn die Lösung Kali in Ueberschufs enthält. Aus der stark gefärbten alkalischen Lösung wurde alsdann das Guajacol durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, und auch hier etwas weniger Schwefelsäure genommen, als zur vollständigen Zersetzung nöthig gewesen wäre, und hierauf das Guajacol mit Wasser abdestillirt. Das Guajacol geht mit den Wasserdämpfen eben so schwer über, wie das Kreosot. Das erhaltene Guajacol wurde nochmals in Kali gelöst, die verdünnte alkalische Lösung so lange gekocht, bis das übergehende milchige Wasser (von übergehendem Guajacol herrührend) nach Zusatz von wenig Kalilauge vollkommen klar wurde, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und mit Wasser destillirt. Auf diese Art wurden aus dem rohen Destillat von 3 Pfunden Guajakharz 160 Grm. Guajacol erhalten.

Das erhaltene Guajacol nimmt, selbst wenn es vollkommen farblos war, in Berührung mit der Luft eine gelbe Farbe an. Es läfst sich nicht gut mittelst Chlorcalcium entwässern. Das Chlorcalcium entzieht zwar dem wasserhaltigen Guajacol das Wasser; allein das wasserfreie Guajacol löst etwas wasserhaltiges Chlorcalcium auf, und bei der Destillation geht das Guajacol wieder wasserhaltig über, was man daran sieht, dafs solches Guajacol sich trübt, wenn es wieder mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung kommt. Um dasselbe vollkommen wasserfrei zu bekommen, liefs ich es mehrere Tage unter der Luftpumpe neben concentrirter Schwefelsäure stehen, wodurch der gröfste Theil des aufgelösten Wassers entfernt wurde. Hierauf wurde dasselbe in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer erhitzt. Das Guajacol beginnt bei etwas über 100° C. schwach zu kochen,

und es destillirt unter fortwährendem Steigen des Thermometers wenig Wasser mit etwas Guajacol über. Erst etwas über 200° C. tritt das eigentliche Kochen ein. Das Guajacol wurde nun längere Zeit auf einer Temperatur von 200 bis 203° C. erhalten, und zwar so, dafs nur wenig Guajacol überging. Da es aber zu lange gedauert hätte, bis alles Wasser aus dem Halse der Retorte entfernt worden wäre, so wurde nach längerer Zeit die Operation unterbrochen, das in der Retorte befindliche noch heifse Guajacol in eine neue erwärmte und getrocknete Retorte gebracht, die Destillation wieder fortgesetzt, und das zuerst Uebergehende besonders aufgefangen, weil dieses möglicherweise noch eine Spur Wasser enthalten konnte. Es geht nun bei fortwährendem Steigen des Thermometers das Guajacol über, und zwar ungefähr ein Drittheil von 203 bis 210° C., die Hälfte von 210 bis 220° C., der Rest bis auf eine kleine Menge stark gefärbten ganz dickflüssigen Oels von 220 bis 230° C. Während der Destillation färbt sich nämlich das kochende Guajacol mehr und mehr; das Destillat ist jedoch ganz farblos. Das spec. Gewicht dieser drei Portionen Guajacol war folgendes:

Das der ersten Portion, von 203 bis 210° C. übergegangen, = 1,119.

Das der zweiten Portion, von 210 bis 220° C. übergegangen, = 1,116.

Das der dritten Portion, von 220 bis 230° C. übergegangen, = 1,091.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,252 Grm. der ersten Portion gaben 0,636 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

II. 0,272 Grm. der zweiten Portion gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,171 Grm. Wasser.

III. 0,203 Grm. der dritten Portion gaben 0,514 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

IV. 0,196 Grm. derselben Substanz gaben 0,497 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	68,84	68,88	69,06	69,17
Wasserstoff	6,66	6,97	7,60	7,59
Sauerstoff	24,50	24,15	23,34	23,24.

Die Analysen I und II stimmen fast ganz mit den oben angeführten Analysen von Sobrero überein. Die Analysen III und IV, sowie der beständig steigende Siedepunkt, zeigen nun, dafs das Guajacol noch mit einer kleinen Menge eines anderen Oels vermischt ist, das einen gröfseren Gehalt an Kohlenstoff und besonders an Wasserstoff hat, sowie ein geringeres spec. Gewicht besitzt, dagegen bei einer höheren Temperatur kocht, als das Guajacol.

Dieses zweite Oel ist leicht veränderlich, und ist die Ursache, dafs das nicht ganz reine Guajacol bei jeder Destillation einen stark gefärbten Rückstand läfst und in Berührung mit der Luft eine gelbe Farbe annimmt.

Um das Guajacol von diesem Oele zu befreien, wurde die erste und zweite Portion des Guajacols umdestillirt, und die Destillation mit der zweiten Portion, die von 210 bis 220° C. überdestillirte, begonnen. Bei der Destillation geht nun wieder ein Theil von 203 bis 210° C., ein anderer Theil von 210 bis 220° C. über, während bei dieser Temperatur ein kleiner gefärbter Rest bleibt. Das mittlere Destillat (210 bis 220° C.) wurde wieder destillirt, wobei sich die gleiche Erscheinung wie bei der ersten Destillation zeigte, und diefs so fortgesetzt, so weit es möglich war. Auf diese Art wurde eine gröfsere Menge Guajacol erhalten, das von 203 bis 210° C. überdestillirte. Nun wurde dieser Theil destillirt. Ein Theil davon ging bis 210° C. über, während wieder ein Rückstand blieb. Das von 203 bis 210° C. übergegangene

Guajacol wurde in zwei Portionen aufgefangen, und die zweite Portion (von 206 bis 210° C.) so oft umdestillirt, als es die Menge noch erlaubte. Der Theil des Guajacols, der auch jetzt noch von 203 bis 206° C. übergegangen war, wurde noch einige Male umdestillirt, und nur das von 203 bis 205° C. übergegangene Guajacol für die unten folgenden Analysen benutzt.

Das auf diese Art gereinigte Guajacol ist eine vollkommen farblose Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen wie das Kreosot, mit dem es auch sonst in physikalischer Hinsicht fast ganz übereinstimmt.

Es destillirt, ohne sich während des Kochens zu färben, unverändert über. Der Geruch des Guajacols ist sehr schwach; er ist ähnlich dem des Kreosots, nur minder unangenehm rauchig. Der Geschmack ist sehr stark und hat Aehnlichkeit mit dem des Nelkenöls. Das spec. Gewicht ist bei 16° C. = 1,125. In Berührung mit der Luft ist es unveränderlich, wenigstens habe ich in einem Zeitraum von zwei Monaten keine Färbung beobachtet. Es ist, wie das Kreosot, in geringer Menge löslich in Wasser; die wässerige Lösung reagirt neutral. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgenommen. Angezündet brennt es mit stark leuchtender rufsender Flamme. Es ist, wie es sich aus den folgenden Analysen ergiebt, nach der Formel : $C_{15}H_8O_4$ zusammengesetzt.

I. 0,230 Grm. Guajacol gaben 0,581 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

II. 0,193 Grm. desselben gaben 0,488 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

			berechnet		gefunden	
					I.	II.
15 Aeq.	Kohlenstoff	1125		69,23	68,89	68,96
8 „	Wasserstoff	100		6,15	6,36	6,43
4 „	Sauerstoff	400		24,62	24,75	24,61
1 „	Guajacol	1625		100,00	100,00	100,00.

Diese Formel : $C_{15}H_8O_4$ weicht von der von Sobrero angenommenen : $C_{15}H_9O_4$ um 1 Aeq. Wasserstoff, von der von Pelletier und Deville angegebenen : $C_{14}H_8O_4$ um 1 Aeq. Kohlenstoff ab.

Die Richtigkeit der Formel : $C_{15}H_8O_4$ wird durch die Analyse der Bleiverbindung des Guajacols bestätigt. In Betreff dieser stimmen die Resultate meiner Analysen mit den von Sobrero erhaltenen überein.

Nach Sobrero erhält man die basische Bleiverbindung des Guajacols durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Guajacols mit einer mit etwas Weingeist versetzten Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd. Es ist nach demselben ein weifser flockiger Niederschlag, der allmälig die käseartige Beschaffenheit des Chlorsilbers annimmt.

Ich stellte die Bleiverbindung dar durch Fällung einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Guajacol mit einer gleichfalls verdünnten und mit Ammoniak versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene weifse Niederschlag wurde auf einem bedeckten Filter rasch ausgewaschen, zwischen Papier geprefst, unter der Luftpumpe und zuletzt im Wasserbade bei 100° C. getrocknet.

I. 0,517 Grm. der Bleiverbindung gaben 0,486 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

II. 0,482 Grm. derselben Substanz gaben 0,303 Grm. Bleioxyd.

III. 0,366 Grm. einer andern Darstellung gaben 0,344 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

IV. 0,505 Grm. derselben Substanz gaben 0,317 Grm. Bleioxyd.

Diefs entspricht :

		berechnet		gefunden		
				I und II	III u. IV	Sobrero
15 Aeq.	Kohlenstoff	1125,00	25,47	25,64	25,60	25,55
8 „	Wasserstoff	100,00	2,27	2,25	2,27	2,30
4 „	Sauerstoff	400,00	9,08	9,25	9,36	9,45
2 „	Bleioxyd	2789,28	63,18	62,86	62,77	62,70
		4414,28	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die hier für die Bleiverbindung angenommene Formel : $C_{15}H_8O_4$ + 2 PbO stimmt mit den Resultaten der Analysen besser überein, als die von Sobrero angegebene : $C_{15}H_9O_4$ + 2 PbO. Nach letzterer müfsten die Analysen 0,3 pC. Wasserstoff mehr geben.

Es ergiebt sich ferner, dafs das Guajacol bei seiner Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser abgiebt, wenn man nicht die Bleiverbindung nach der Formel : $C_{15}H_7O_3$, PbO + PbO, HO zusammengesetzt betrachtet.

Das Guajacol geht auch mit anderen Basen leicht Verbindungen ein. Es löst sich leicht in Kalilauge, selbst in verdünnter. Mit ganz concentrirter Kalilauge erstarrt es zu einer weifsen Masse, die jedoch keine Spur von Krystallisation zeigt. Mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gesteht es zu einer ähnlichen Masse, die aber nur bei Ueberschufs an Ammoniakflüssigkeit sich vollständig in Wasser löst, sonst scheidet sich ein Theil des Guajacols wieder ab. In Berührung mit der Luft verdunstet das Ammoniak und das Guajacol bleibt zurück.

Das Guajacol nimmt unter schwachem Erwärmen wasserfreies Ammoniak auf; nach kurzer Zeit bildet sich eine feste Verbindung, von der jedoch in Berührung mit der Luft das Ammoniak ziemlich rasch verdunstet. Das Guajacol nimmt

hierbei nur sehr wenig Ammoniak auf : 1,503 Grm. Guajacol absorbirten nur 0,061 Grm. wasserfreies Ammoniak.

Durch dieses Verhalten gegen concentrirte Kalilösung, flüssiges und wasserfreies Ammoniak, unterscheidet sich das Guajacol wesentlich von dem Kreosot.

Eine verdünnte Lösung von Guajacol in Kali färbt sich in Berührung mit der Luft gelblich. Die von Pelletier und Deville hierbei beobachteten verschiedenen Färbungen, welche ähnlich denen seyn sollen, die das Harz unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes annimmt, habe ich nicht wahrnehmen können. Pelletier und Deville bemerken zugleich, dafs die Färbung viel rascher geschehe, wenn das Guajacol unrein sey. Hieraus hätte offenbar geschlossen werden sollen, dafs die Färbungen nicht dem Guajacol, sondern dem beigemischten Körper angehören. Wenn solche Färbungen sich zeigen, so rühren dieselben von Guajol her.

Das Guajacol löst sich sehr leicht in Essigsäure, selbst in ziemlich wasserhaltiger. Concentrirte Schwefelsäure nimmt dasselbe leicht auf. Wasser scheidet aus der schwach gelblichen Lösung den gröfsten Theil des Guajacols wieder aus, wenn nicht viel Schwefelsäure zur Auflösung genommen wurde; in letzterem Falle bleibt das Guajacol in der grofsen Menge der verdünnten Schwefelsäure gelöst.

Eine Auflösung des Guajacols in Wasser oder einer verdünnten Säure wird durch alle Flüssigkeiten, die leicht Sauerstoff abgeben, als schwefelsaures Eisenoxyd, saures chromsaures Kali u. s. w., in einen rothbraunen, harzartigen Körper umgewandelt. Salpetersäure, selbst verdünnte, greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Guajacol sehr heftig an. Das Guajacol geht hierdurch in ein rothbraunes Harz über.

Das Guajacol nimmt unter starkem Erwärmen trocknes Chlorgas auf. Es entweicht eine grofse Menge Salzsäure. Nach einiger Zeit erfolgt die Bildung einer krystallinischen

Substanz, die aber bei längerem Einleiten von Chlor wieder verschwindet. Das Guajacol geht zuletzt in ein zähes rothbraunes Harz über.

Aus dem ganzen Verhalten des Guajacols geht nun hervor, dafs dasselbe weder mit dem Bittermandelöl, noch mit der salicyligen Säure eine besondere Aehnlichkeit zeigt, sondern dem Kreosot am nächsten steht.

Ueber das Cynèn;
von *Demselben.*

Mit diesem Namen bezeichne ich einen Kohlenwasserstoff, der durch wiederholte Destillation von Wurmsamenöl (Oleum Cynae) über wasserfreie Phosphorsäure erhalten wird. Bei dieser Destillation wird ein grofser Theil des Wurmsamenöls theils verharzt, theils in ein dickflüssiges, schwer flüchtiges Oel umgeändert. Von letzterem trennt man das Cynèn durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, welche das dickflüssige Oel verändert, auflöst, während das Cynèn auf der Schwefelsäure sich ansammelt. Dasselbe wurde abgenommen, mit Wasser gewaschen und destillirt, über Chlorcalcium entwässert und alsdann für sich destillirt. Es beginnt bei 160° C. zu kochen, das Thermometer steigt aber rasch auf 173° C., und es destillirt nun das Cynèn vollständig zwischen 173 und 175° C. über. Für die Analyse wurde dasselbe in zwei Portionen aufgefangen.

I. 0,226 Grm. der ersten Portion gaben 0,735 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.

II. 0,328 Grm. der zweiten Portion gaben 1,068 Grm. Kohlensäure und 0,329 Grm. Wasser.

Diefs entspricht der Formel : $C_{12}H_9$.

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,00	88,89	88,70	88,79
9 „	Wasserstoff	112,50	11,11	11,14	11,13
		1012,50	100,00.		

Das Cynén : $C_{12}H_9$ ist demnach aus dem Wurmsamenöl : $C_{12}H_{10}O$ durch das Ausscheiden von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff als Wasser entstanden. Das Cynén ist eine farblose dünnflüssige, an der Luft unveränderliche, ölartige Flüssigkeit, von einem eigenthümlichen, dem Wurmsamenöl ähnlichen Geruch, und schwachem hintennach etwas brennendem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und brennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Das spec. Gewicht ist 0,825 bei 16° C.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert; in stark rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer gepaarten Schwefelsäure auf. Von verdünnter Salpetersäure wird es selbst bei dem Kochen nicht angegriffen. Concentrirte Salpetersäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur eine gelbbraune Färbung; bei dem Kochen erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, Wasser scheidet alsdann ein schweres gelbes Oel ab.

Das Cynén habe ich nicht in solcher Menge erhalten, um dieses Zersetzungsproduct, sowie die durch die Einwirkung von Chlor, Brom u. s. w. entstehenden Verbindungen näher untersuchen zu können.

Untersuchungen über neue Salicylverbindungen; von *C. Gerhardt* *).

Bekanntlich zeigen die von Cahours zuerst untersuchten Aetherarten der Salicylsäure die merkwürdige und abnorme Eigenschaft, dafs sie, obgleich ihrer Zusammensetzung nach neutralen Verbindungen entsprechend, sich doch mit Basen vereinigen und Metallsalze in ganz bestimmten Proportionen bilden können. So zeigt das salicylsaure Methyl (Oel der Gaultheria) eine dem salicylsauren Silber entsprechende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O \text{ salicyls. Methyl} \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O \text{ salicyls. Silber,}$$

und doch verbindet sich das salicylsaure Methyl mit Kali, Natron, Baryt u. a. Dasselbe findet mit dem salicylsauren Aethyl statt. Diese beiden Aether verhalten sich somit wie wahre Säuren.

Eine andere Anomalie zeigen diese Verbindungen noch im folgenden Verhalten. Läfst man auf eine gewöhnliche Aetherart Chlor oder Brom einwirken, so besteht die erste Wirkung dieser Agentien immer darin, Wasserstoff in dem Aethyl oder dem Methyl durch Chlor oder Brom zu ersetzen, so dafs chlor- oder bromhaltige Verbindungen gebildet werden, aus welchen die Alkalien nicht mehr Weingeist oder Holzgeist frei machen, sondern die durch dieselben zu Essigsäure oder Ameisensäure zersetzt werden. Die Aetherarten der Salicylsäure verhalten sich in ganz anderer Weise; bei der Behandlung mit Chlor oder Brom wirken diese Körper zuerst auf die Salicylsäure ein, und es bilden sich die Aetherarten der Chlorsalicylsäure oder Bromsalicylsäure.

*) In der obigen Mittheilung ist Gerhardt's Schreibweise der Formeln beibehalten. D. R.

Da diese Verschiedenheit im Verhalten offenbar in einer Verschiedenheit der Molecularconstitution begründet seyn mufs, versuchte ich meine Ideen in der Art auf die Aetherarten der Salicylsäure auszudehnen, dafs ich dieselben nicht als 1 Atom Wasser betrachtete, von dessen zwei Atomen Wasserstoff eins durch Salicyl und das andere durch Methyl oder Aethyl ersetzt sey, sondern als 1 Atom Wasser, in welchem nur 1 At. Wasserstoff vertreten sey und zwar durch Methylsalicyl oder Aethylsalicyl, d. h. Salicyl, in welchem bereits Methyl oder Aethyl an der Stelle von 1 At. Wasserstoff enthalten sey :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ Methylsalicylhydrat} \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ Aethylsalicylhydrat.}$$

Nach dieser Betrachtungsweise wäre das salicylsaure Methyl Methylsalicylhydrat, oder das Oxyd von Wasserstoff und Methylsalicyl; das salicylsaure Aethyl wäre Aethylsalicylhydrat, oder das Oxyd von Wasserstoff und Aethylsalicyl.

Es würde hieraus natürlich folgen, dafs z. B. die Verbindung des salicylsauren Methyls mit Kali als das Oxyd von Kalium und Methylsalicyl aufzufassen wäre :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O \text{ Oxyd von Kalium und Methylsalicyl.}$$

Da nun durch meine Untersuchungen über die wasserfreien Säuren erwiesen ist, dafs man den basischen Wasserstoff in den Säuren oder das Metall in den Salzen durch die sauerstoffhaltigen Atomengruppen Benzoyl, Cumyl, Acetyl u. s. f. ersetzen kann, so mufste sich ein ähnlicher Austausch auch bei den Aetherarten der Salicylsäure bewirken lassen, vorausgesetzt dafs meine Ansichten über die Constitution dieser Substanzen der Wahrheit entsprechen.

Die Erfahrung hat diesen Erwartungen vollkommen entsprochen. In der That ist Nichts leichter, als die Aetherarten der Salicylsäure zu *ätherificiren*, wie man den Weingeist oder Holzgeist ätherificirt. Bringt man z. B. den Weingeist oder Holzgeist mit Benzoylchlorür oder Succinylchlorür zu-

sammen, so erhält man sich entwickelnden Chlorwasserstoff und benzoësaures Aethyl oder bernsteinsaures Methyl u. s. f. Behandelt man die Aetherarten der Salicylsäure mit denselben Chlorverbindungen, so tritt ganz dieselbe Reaction ein und man erhält benzoësaures Aethylsalicyl, bernsteinsaures Methylsalicyl u. s. f. Kurz ausgedrückt : man kann mit einer Aetherart der Salicylsäure und der irgend einer Säure entsprechenden Chlorverbindung eben so viele Verbindungen darstellen, als man mit einer Alkoholart und einer ähnlichen Chlorverbindung erhält.

Alle die von mir auf diese Art dargestellten Verbindungen krystallisiren sehr gut.

Das *benzoësaure Methylsalicyl* erhält man, indem man in der Wärme Gaultheriaöl und Benzoylchlorür auf einander einwirken läfst; es krystallisirt in schönen rhombischen Prismen und hat die Zusammensetzung :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O \quad \begin{matrix}\text{Benzoës. Methylsalicyl oder} \\ \text{Oxyd von Benzoyl und Methylsalicyl.}\end{matrix}$$

Das *benzoësaure Aethylsalicyl* erhält man ganz in derselben Weise bei Anwendung von salicylsaurem Aethyl; es ist :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O \quad \begin{matrix}\text{Benzoës. Aethylsalicyl oder} \\ \text{Oxyd von Benzoyl und Aethylsalicyl.}\end{matrix}$$

Das *cuminsaure Methylsalicyl* krystallisirt aus der Lösung in siedendem Weingeist in glänzenden rhombischen Blättchen :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\} O \quad \begin{matrix}\text{Cumins. Methylsalicyl oder} \\ \text{Oxyd von Cumyl und Methylsalicyl.}\end{matrix}$$

Das *bernsteinsaure Methylsalicyl* erhält man mittelst des Succinylchlorürs, welches Chiozza und ich neuerlich kennen gelehrt haben; es scheidet sich bei dem Erkalten seiner alkoholischen Lösung in Form dicker rectangulärer Blätter ab, welche aus leicht von einander trennbaren Fasern zusammengesetzt sind. Es leitet sich von 2 Atomen Wasser

ab, wie auch die Bernsteinsäure selbst, welche bekanntlich zweibasisch ist:

$$\left.\begin{array}{r} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ C_7H_4(CH_3)O_2 \end{array}\right\} O \atop C_4H_4O_2 \quad \} O$$ Bernsteins. Methylsalicyl oder Oxyd von Succinyl und Methylsalicyl.

Die Zahl dieser Verbindungen liefse sich leicht vervielfachen.

Ich habe auch versucht, die Chlorverbindung des Methylsalicyls darzustellen und zu dem Ende Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl einwirken lassen, aber bei der sehr heftigen Einwirkung, welche diese beiden Substanzen zeigen, wird das Methylsalicyl zersetzt und man erhält Chlormethyl nebst einer neuen Chlorverbindung, dem *Salicylchlorür*:

$$\left.\begin{array}{r} C_7H_5O_2 \\ Cl \end{array}\right\}$$ Salicylchlorür.

Diese Verbindung darf nicht mit der von Piria durch denselben Namen bezeichneten verwechselt werden, welche letztere meiner Meinung nach die Wasserstoffverbindung des Chlorsalicyls ist. Das von mir dargestellte Salicylchlorür ist eine rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser nach Art der Chlorverbindungen des Siliciums, Phosphors, Acetyls u. a. zu Chlorwasserstoff und Salicylsäure zersetzt wird; es wirkt heftig auf Weingeist und Holzgeist ein und verwandelt sie in Aetherarten der Salicylsäure; mittelst dieses Salicylchlorürs läfst sich sogar das salicylsaure Aethyl viel leichter darstellen, als mittelst einer Mischung von Salicylsäure, Weingeist und Schwefelsäure. Hr. Drion, welcher in meinem Laboratorium die Untersuchung der eben besprochenen neuen Verbindungen weiter fortführt, hat mittelst dieses Salicylchlorürs das *salicylsaure Amyl* erhalten, dessen Darstellung nach den bisher üblichen Verfahrungsweisen mehrere Chemiker vergeblich versucht hatten.

Dieses salicylsaure Amyl verhält sich wie die anderen salicylsauren Aetherarten; es ist offenbar:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(C_5H_{11})O_2\\H\end{matrix}\right\}O$$ Amylsalicylhydrat.

Bei Behandlung mit Chlorbenzoyl giebt es *benzoësaures Amylsalicyl*:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(C_5H_{11})O_2\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$$ Benzoës. Amylsalicyl oder Oxyd von Benzoyl und Amylsalicyl,

welches in prächtigen Nadeln krystallisirt.

Die vorhergehenden Resultate sind in vollkommener Uebereinstimmung mit den theoretischen Ansichten, welche ich in meinen letzten Mittheilungen ausgesprochen habe.

Chemisch-mineralogische Untersuchung einiger Fahlerze und eines manganhaltigen Bleiglanzes;

von Dr. *Fr. Sandmann.*

Auf einer geognostischen Excursion durch das hessische Hinterland besuchte ich das von Hrn. Kreisthierarzt Arras in Biedenkopf vor etwa 2 Jahren entdeckte Fahlerzbergwerk auf der Amelose bei Mornshausen bei Biedenkopf, und hatte hierbei Gelegenheit, einige Handstücke von dem Fahlerze zu erhalten. Es kommt derb, mit wenigen eingewachsenen Krystallen, in einem einige Zoll bis über 1 Fufs mächtigen Quarz- und Schwerspathgange im Grünstein des rheinischen Uebergangsgebirges, nebst Bleiglanz, Malachit, Kupferlasur, Rothkupfererz, Kupferkies und Blende vor.

Ich wurde von Herrn Professor Dr. H. Will veranlafst, dieses Fahlerz, so wie auch einen Bleiglanz aus der dortigen Gegend, dessen Fundort sehr wahrscheinlich Hartenrod bei

Gladenbach ist, welcher bei der Untersuchung einen bedeutenden Mangangehalt ergab, und ein krystallisirtes Fahlerz von Müsen im Siegen'schen zu analysiren.

Die Analysen der Fahlerze wurden durch Zersetzung mit Chlor bewerkstelligt.

In den hierbei erhaltenen flüchtigen Chlorverbindungen wurde der Schwefel, nachdem er durch Erwärmen mit sehr concentrirtem Chlorwasser vollständig in Schwefelsäure übergeführt worden war, als schwefelsaure Baryterde bestimmt, das Arsen als arseniksaure Ammoniakmagnesia, und das Antimon als Schwefelantimon. Letzteres wurde auf einem gewogenen Filter bei 100° getrocknet, der Schwefelgehalt desselben durch Behandeln mit Königswasser zum Theil als Schwefel und zum Theil als schwefelsaure Baryterde ermittelt.

Der kleine Antheil des Eisens wurde durch Schwefelammonium gefällt.

Der nicht flüchtige Theil der Chlorverbindungen wurde durch Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure von der beigemengten Gangart und dem Chlorsilber getrennt, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, als Kupferoxyd gewogen; das Eisen und Zink mit Spuren von Nickel wurden durch Schwefelammonium ausgefällt, mit dem bei den flüchtigen Chlorverbindungen erhaltenen vereinigt, in Königswasser gelöst, durch Kochen der schwach sauren Lösung mit essigsaurem Natron das Eisenoxyd gefällt, das Zinkoxyd sammt dem Nickeloxydul wurde alsdann mit kohlensaurem Natron kochend gefällt.

Eine Trennung des Nickeloxyduls vom Zinkoxyd wurde versucht, die Menge von ersterem war jedoch so gering, dafs sie nicht weiter beachtet wurde.

Von der beigemengten Gangart wurde das Chlorsilber möglichst durch Digestion mit wässerigem Ammoniak getrennt.

Da ich nach dieser Methode den Arsengehalt nicht übereinstimmend erhalten konnte, wiederholte ich die Bestimmung desselben durch Schmelzen des Minerals mit Salpeter und kohlensaurem Alkali und Fällen der Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia.

I. *Fahlerz von Mornshausen.*

Die von mir an demselben beobachteten Krystallformen sind :

1) $\frac{O}{2} . \infty O$; 2) $\frac{O}{2} . \infty O . \infty O \infty . \frac{+2O2}{2}$;
3) $\frac{+2O2}{2} . \infty O \infty . \infty O . \frac{-2O2}{2}$; 4) $\frac{O}{2} . \infty O \infty . \infty O . \frac{+2O2}{2} . \frac{-2O2}{2}$; 5) $\frac{O}{2} . \infty O . \frac{2O2}{2} . \frac{3O\infty}{2}$.

Bei 1, 2, 4, 5 ist das Tetraëder, bei 3 das Trigondodekaëder vorherrschend.

Der Bruch ist uneben, körnig; spröd; Härte = 4. Die Farbe ist lichte stahlgrau, der Strich dunkel kirschroth. Das spec. Gewicht konnte wegen der grofsen Menge der beigemengten Gangart nicht bestimmt werden.

Vor dem Löthrohr zeigt es das bekannte Verhalten der Fahlerze.

Es konnte nur derbes Erz, welches, in kleine Stückchen zerschlagen, auf das Sorgfältigste von den anhängenden andern Mineralien befreit worden war, zur Analyse verwendet werden, da die Menge des krystallisirten zu gering war.

Den Silbergehalt ermittelte ich durch Abtreiben des durch Schmelzen mit Soda und Borax, unter Zusatz von Probirblei, erhaltenen Metallkorns auf der Kapelle von Knochenasche.

Die Resultate der Analysen sind :

I. 0,560 Grm. gaben 0,103 Grm. Gangart.

„ „ „ 0,219 CuO = 0,1748 Cu

0,560 Grm. gaben 0,010 Fe_2O_3 = 0,0070 Fe
„ „ „ 0,035 ZnO = 0,0281 Zn
„ „ „ 0,819 BaO, SO_3 = 0,1128 S.

0,620 Grm. gaben 0,196 Gangart.

„ „ „ 0,209 Sb + x S, von diesem gaben 0,126 Grm. 0,037 S + (0,159 BaO, SO_3 = 0,022 S) = 0,059 S; 0,126 Grm. Sb + xS — 0,059 S = 0,065 Sb, demnach 0,209 Sb + x S = 0,111 Sb.

0,611 Grm. gaben 0,111 Gangart.

„ „ „ 0,022 2 MgO, NH_4O, AsO_5 + HO = 0,00868 As.

II. 0,675 Grm. gaben 0,124 Gangart.
„ „ „ 0,236 CuO = 0,2099 Cu
„ „ „ 0,013 Fe_2O_3 = 0,0084 Fe
„ „ „ 0,044 ZnO = 0,0353 Zn.

0,623 „ „ 0,133 Gangart.

„ „ „ 0,026 2 MgO, NH_4O, AsO_5 + HO = 0,0078 As.

0,510 Grm. gaben 0,095 Gangart.

„ „ „ 0,740 BaO, SO_3 = 0,1019 S.

0,679 „ „ 0,206 Gangart.

„ „ „ 0,212 Sb + x S, hiervon gaben 0,150 Grm. 0,035 S + (0,230 BaO, SO_3 = 0,032 S) = 0,067 S.

0,150 Grm. Sb + x S — 0,067 S = 0,083 Sb, mithin 0,212 Grm. Sb + x S = 0,117 Sb.

Die Silberproben ergaben in 0,100 Grm. Erz 0,0005 Grm. Silber, welches nach Abzug von 18 pC. Gangart = 0,62 pC. ist.

Hieraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel
Schwefel	24,68	24,55	24,61
Antimon	26,20	25,11	25,65
Arsenik	1,74	1,55	1,65
Kupfer	38,25	38,10	38,17
Eisen	1,53	1,65	1,59
Zink	6,15	6,41	6,28
Silber	0,62	0,62	0,62
Nickel	Spur	Spur	Spur
	99,17	97,99	98,57.

II. *Fahlerz von Müsen.*

Ist aus dem als Fundort desselben bekannten Stahlberg bei Müsen, in dem es in Drusenräumen des Eisenspaths als körnig-krystallinisches Aggregat von meist sehr deutlich ausgebildeten Krystallen, mit wenig Quarz und Kupferkies gemengt, so wie auch eingesprengt vorkommt.

Die von mir beobachtete Krystallform ist $\frac{0}{2} \cdot \frac{2\,0\,\infty}{2} \cdot \infty\,0 \,.\, \infty\,0\,\infty$. Die Flächen des Trigondodekaëders sind durch oscillatorische Combination einfach gestreift.

Bruch uneben, feinkörnig; spröde; Härte = 4; spec. Gewicht = 4,58; Farbe stahlgrau ins Bleigraue; Strich schwarz, etwas ins Braune gehend.

Vor dem Löthrohr zeigt es das allgemeine Verhalten der Fahlerze.

Die Resultate der Analysen sind :

I. 0,800 Grm. gaben 0,102 Grm. $2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + HO = 0{,}0400$ As

0,800 Grm. gaben 0,006 AgCl = 0,0055 Ag

„ „ „ 0,385 CuO = 0,3073 Cu

0,802 „ „ 0,003 Quarz

„ „ „ 1,496 BaO, SO_3 = 0,2060 S

0,802 Grm. gaben 0,027 Fe_2O_3 = 0,0189 Fe

„ „ „ 0,064 ZnO = 0,0514 Zn

0,625 Grm. gaben 0,232 Grm. Sb + x S, von diesem gaben 0,185 Grm. 0,056 S + (0,208 BaO, SO_3 = 0,028 S) = 0,084 S; 0,185 Grm. SbS — 0,084 S = 0,101 Sb mithin 0,232 Grm. Sb + x S = 0,127 Sb.

II. 0,800 Grm. gaben 0,003 Grm. Quarz

„ „ „ 0,100 Grm. 2 MgO, NH_4O, AsO_5 + HO = 0,0395 As

0,800 Grm. gaben 0,006 AgCl = 0,0055 Ag

0,802 Grm. gaben 0,380 CuO = 0,3081 Cu

„ „ „ 1,476 BaO, SO_3 = 0,2033 S

„ „ „ 0,025 Fe_2O_3 = 0,0175 Fe

„ „ „ 0,066 ZnO = 0,0529 Zn

0,450 Grm. gaben 0,140 Sb + x S, von diesem 0,075 0,009 S + (0,143 BaO, SO_3 = 0,020 S) = 0,029 S; 0,075 Sb + x S — 0,029 S = 0,046 Sb, demnach 0,140 Sb + x S = 0,086 Sb.

Hieraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel
Schwefel	25,69	25,35	25,52
Antimon	20,32	19,11	19,71
Arsenik	5,03	4,94	4,98
Kupfer	38,41	38,41	38,41
Eisen	2,36	2,20	2,29
Zink	6,40	6,60	6,50
Silber	0,69	0,69	0,69
Nickel	Spur	Spur	Spur
Quarz	0,36	0,36	0,36
	99,26	97,66	98,46.

Die aus diesen Analysen der beiden Fahlerze berechnete Formel ergab die von H. Rose für die Fahlerze im Allgemeinen angenommene Formel :

$$4 \text{ RS}, \text{RS}_3 + 8 \text{ R}_2\text{S}, 2 \text{ RS}_3.$$

Die Schwefelmengen, welche die einzelnen Metalle in diesen beiden Fahlerzen aufnehmen, sind, wenn alles Kupfer als Cu_2S angenommen wird :

	I.		II.	
Antimon	9,58	10,64	7,36	10,56
Arsen	1,06		3,20	
Kupfer	9,67		9,75	
Eisen	0,91	13,68	1,31	14,26
Zink	3,10		3,20	
	24,32		24,82	
Es wurde gefunden	24,61		25,52	
Bleibt übrig	0,29		0,70.	

Der Ueberschufs an Schwefel scheint dafür zu sprechen, dafs ein Theil des Kupfers als CuS vorhanden ist, wie diefs auch von H. Rose angenommen wird.

Es ergeben sich hiernach die Formeln :

1) $4\,(\frac{2}{10}\,Fe, \frac{7}{10}\,Zn, \frac{1}{10}\,Cu)\,S, (\frac{9}{10}\,Sb, \frac{1}{10}\,As) + 8\,Cu_2S, 2\,(\frac{9}{10}\,Sb, \frac{1}{10}\,As)$; 2) $4\,(\frac{2}{9}\,Fe, \frac{6}{9}\,Zn, \frac{1}{9}\,Cu)\,S, (\frac{7}{10}\,Sb, \frac{3}{10}\,As) + 8\,Cu_2S, 2\,(\frac{7}{10}\,Sb, \frac{3}{10}\,As)$.

Die nach diesen Formeln berechnete Zusammensetzung, verglichen mit der gefundenen, ergiebt :

1.

		berechnet		gefunden
Sb $2\frac{7}{10}$	348,4	26,03		25,65
As $\frac{3}{10}$	22,5	1,68		1,65
Cu $16 + \frac{4}{10}$	519,0	38,76		38,17
Fe $\frac{8}{10}$	22,4	1,70		1,59
Zn $2\frac{8}{10}$	89,1	6,65		6,28
S 21	337,3	25,19		24,61
	1338,7	100,00	Ag	0,62
				98,57.

2.

		berechnet		gefunden
Sb $2\frac{1}{10}$	271,0	20,69		19,71
As $\frac{9}{10}$	67,5	5,15		4,98
Cu $16 + \frac{4}{9}$	520,4	39,72		38,42
Fe $\frac{8}{9}$	27,0	2,06		2,29
Zn $2\frac{6}{9}$	86,8	6,63		6,50
S 21	337,3	25,75		25,52
	1310,0	100,00	Ag	0,69
			Quarz	0,36
				98,47.

Manganhaltiger Bleiglanz.

Er ist ein Aggregat von sehr kleinen, bis zu einer Linie grofsen Würfelchen, die Härte ist = 2,5, das spec. Gewicht = 7,11. Farbe bleigrau, stark metallgänzend; Strich schwarzgrau.

Vor dem Löthrohr giebt er starke Manganreactionen, mit Phosphorsalz in der äufsern Flamme eine amethystfarbige Perle, mit Soda eine grüne Masse.

Zur quantitativen Analyse wurde der Bleiglanz mit Salpetersäure zersetzt, das Bleioxyd vollständig durch Schwefelsäure gefällt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen; alsdann das Eisenoxyd durch Kochen der schwachsauren Lösung mit essigsaurem Natron gefällt und zuletzt durch längeres Kochen mit kohlensaurem Natron des Manganoxydul niedergeschlagen.

Der Schwefel wurde in dem durch Salpetersäure zersetzten Bleiglanze zum Theil als Schwefel, zum Theil als schwefelsaures Bleioxyd und zum Theil als schwefelsaure Baryterde bestimmt. Der sehr geringe Silbergehalt wurde durch Abtreiben auf der Kapelle von Knochenasche ermittelt.

Die Resultate der Analysen sind :

I. 0,505 Grm. gaben 0,616 PbO, SO_3 = 0,4214 Pb
„ „ „ 0,006 Fe_2O_3 = 0,0042 Fe
„ „ „ 0,008 Mn_3O_4 = 0,0057 Mn
0,516 „ „ 0,009 S + (0,464 PbO, SO_3 = 0,0494 S)
+ (0,090 BaO, SO_3 = 0,0124 S) = 0,0708 S
0,376 Grm. gaben 0,00055 Ag.

II. 0,505 Grm. gaben 0,618 PbO, SO_3 = 0,4221 Pb
„ „ „ 0,006 Fe_2O_3 = 0,0042 Fe
0,516 „ „ 0,009 Mn_3O_4 = 0,0064 Mn
„ „ „ 0,009 S + (0,454 PbO, SO_3 = 0,048 S)
+ (0,107 BaO, SO_3 = 0,0147 S) = 0,0717 S
0,376 Grm. gaben 0,00055 Grm. Ag.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach :

	I.	II.	Mittel
Schwefel	13,70	13,90	13,80
Blei	83,45	83,58	83,52
Eisen	0,83	0,83	0,83
Mangan	1,13	1,26	1,20
Silber	0,14	0,14	0,14
	99,25	99,71	99,49.

Chemische Untersuchung der in der Nähe von Regensburg vorkommenden Braunkohlen;

von Dr. *W. Casselmann*.

In der Nähe von *Regensburg* — bei dem Städtchen *Burglengenfeld*, im sogenannten *Sauforst* — kommen Braunkohlen vor, deren geognostische Verhältnisse jede Annahme der Mitwirkung von vulkanischen Einflüssen bei ihrer Ablagerung und Bildung mit Bestimmtheit ausschliefsen, deren Analyse daher um so mehr einen Beitrag zur Beurtheilung der Hypothese hoffen liefs, welche ich *) über die Entstehung der Braunkohlen des Westerwaldes aufgestellt habe, als gewisse Varietäten von beiden Fundorten im Aeufsern die auffallendste Aehnlichkeit zeigen. Aufserdem versprach die Analyse noch in technischer Hinsicht einigen Nutzen, da mit den Kohlen im Sauforst auf dem daselbst befindlichen Walzwerk, welches die Schienen für die Augsburg-Ulmer Eisenbahn liefert, alle Puddel- und Schweifsöfen betrieben werden, und man in der letzten Zeit mehrfache Versuche anstellt, auch die Kohlen vom Westerwalde zum Puddelprocefs zu verwenden.

*) Diese Ann. LXXXIX, 187 ff.

Die Braunkohlen im Sauforst lagern auf einer zwischen 10 und 30′ *) mächtigen Thonschicht, welche dieselben vom Jurakalk trennt. Auf das unterste, etwa 20′ mächtige Kohlenlager folgen eine 30 bis 40′ mächtige Thonschicht und sodann weiter 5 Kohlenlager, zwischen 2 und 10′ mächtig, von einander durch Thonschichten getrennt, deren Mächtigkeit zwischen 1 und 40′ schwankt. Das Dach bildet ein 30′ mächtiges Conglomerat von Sand und Thon. Basalt findet sich nirgends im Kohlenrevier, dagegen kommt auf der Sohle jeder Kohlenschicht ein schwaches Lager Kieselguhr vor.

Die meisten der Kohlen zeigen im Aeufsern ganz die Charactere wie die Lignite vom Westerwalde (Seite 45), bald mehr den hellen, bald mehr den dunkeln Varietäten sich nähernd; in geringerer Menge kommen Conglomerate von kleinen vermoderten Pflanzentheilen mit erdigen Massen vor, welche schwarz und auf dem Bruche matt und erdig erscheinen. Zu den gröfsten Seltenheiten sollen Pseudolignite gehören, und ich habe in der That in sehr grofsen Haldenvorräthen kaum einzelne, unbedeutende, in Lignite eingelagerte Fragmente auffinden können.

Die Kohlen enthalten Schwefelkies in so fein vertheiltem Zustande eingesprengt, dafs kleinere Haufen derselben, welche frei an offener Luft lagen, schon in Selbstentzündung übergegangen seyn sollen, und gröfsere Massen, wie sie dort unter Trockenschuppen aufgehäuft zu werden pflegen, in ihrem Innern in der Regel eine nicht unbeträchtliche Wärme erzeugen, die zu ihrer Trocknung viel beiträgt.

Die im Nachstehenden enthaltenen analytischen Resultate sind genau auf dieselbe Weise ausgemittelt worden, wie die entsprechenden in der oben citirten Abhandlung über die

*) Nach Mittheilungen des Herrn Obersteigers Burgemeister an der Maximilianszeche.

Westerwälder Braunkohlen, wobei ich noch bemerke, dafs zur möglichst genauen Erforschung des Wassergehaltes die Kohlen sämmtlich in Regensburg am Tage nach ihrer Förderung aus der Grube gewogen worden waren.

Bezeichnung der Kohlen	Wassergehalt im grubenfeuchten Zustande	Grenze der Wasseranziehung	Bezeichnung der Kohlen	Wassergehalt im grubenfeuchten Zustande	Grenze der Wasseranziehung
1) Heller Lignit		9,73 pC.	5) Conglomerat	46,09 pC.	12,01 pC.
2) Uebergang v. hellen in dunkeln Lignit	41,46 pC.	9,52 „	6) Desgl.	33,26 „	13,14 „
3) Dunkler Lignit	45,66 „	10,48 „	7) Desgl.	50,43 „	14,00 „
4) Desgl.	55,30 „	11,15 „			

Procentische Menge der Koks, der Asche und der elementaren Bestandtheile der trocknen Kohlen.

Die Nummern correspondiren den in der obigen Tabelle	Koks	Asche	C	H	N u. O	Quotient C : H
1) Heller Lignit . . .	46,22	1,00	65,26	5,63	28,11	11,5
2) Uebergang etc. . .	46,37	0,99	63,15	5,89	29,97	10,7
3) Dunkler Lignit . .	49,87	0,94	63,75	5,86	29,45	10,8
4) Conglomerat . . .	49,20	8,95	58,38	4,46	28,21	13,0
5) Desgl.	54,82	8,17	60,27	4,65	26,91	13,0

Die Asche der Braunkohlen ist mehr oder weniger intensiv rostroth, frei von kohlensaurer Kalkerde, ziemlich, namentlich von Nr. 6 und 7, reich an Gyps und löst sich in Salzsäure leicht, bei Nr. 1, 2 und 3 fast ohne bemerkbaren Rückstand, bei Nr. 6 und 7 unter Abscheidung von Kieselerde auf.

Eine Vergleichung der vorstehenden Analysen mit denen der Westerwälder Kohlen ergiebt :

1) Die Kohlen aus dem Sauforst sind im Allgemeinen reicher an Wasser und ärmer an Asche als jene.

2) In Ansehung der verbrennlichen Substanz stimmen die Lignite vom Sauforst mit den geringern Sorten heller

Lignite vom Westerwalde und die Conglomerate aus erstern Revier mit den geringern Sorten von Pseudoligniten aus letzterm sehr nahe überein.

3) Wie bei den Kohlen vom Westerwalde mit dem Aschengehalte der Quotient aus Kohlenstoff und Wasserstoff — d. h. der Grad der Zersetzung der organischen Substanz — zunimmt, so auch bei den Kohlen im Sauforst. In den aschenreichern Kohlen von letzterm Ort ist freilich die organische Substanz in einem höhern Grade der Vertheilung vorhanden, allein eben deswegen, wie schon der äufsere Anblick kund thut, durch die überlagernden Gebirgsmassen stärker zusammengeprefst als bei den Ligniten, ein Umstand, der sie, namentlich bei der innigen Mengung mit erdigen Massen, zu freiwilliger Vermoderung trotz der feinern Zertheilung weniger geneigt machen mufste, als die Lignite. Die gröfsere Einbufse an Wasserstoff — der Kohlenstoffgehalt in Procenten des organischen Theils zeigt bei allen Analysen nur geringe Unterschiede — läfst sich daher auch in diesem Falle allein durch eine ausgedehntere Reduction schwefelsaurer Salze erklären.

Wir sehen also hier bei Kohlen, bei denen jeder Gedanke an eine stattgefundene theilweise trockne Destillation weichen mufs, dieselben Verhältnisse wie bei den Kohlen des Westerwaldes und dieselbe Abweichung von den Braunkohlen des nordöstlichen Theils von Kurhessen *), die die Spuren der Einwirkung glühender Basalte noch deutlich an sich tragen, und müssen darin eine nicht unbedeutende Stütze für die Ansicht finden, dafs auch die Kohlen vom Westerwalde ihre Entstehung aus vorweltlichem Holze neben der Vermoderung nur dem Einflusse schwefelsaurer Salze verdanken.

Wiesbaden, im Januar 1854.

*) Diese Annalen XXXVII, 94.

Quantitative Trennung von Nickel und Zink.

Nickel und Zink können auf folgende Weise quantitativ getrennt werden : Man vermischt die durch Abdampfen concentrirte Auflösung beider mit überschüssigem Kalihydrat und hierauf mit so viel wässeriger Blausäure, dafs sich der Niederschlag wieder klar auflöst. Aus dieser Lösung der Doppelcyanüre wird das Zink durch eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium als weifses Schwefelzink allein gefällt; die Nickelverbindung wird dadurch nicht zersetzt, das Nickel bleibt also in Auflösung. Man digerirt die Flüssigkeit, bis sie sich geklärt hat, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit schwacher Schwefelkaliumlösung aus, und behandelt ihn dann auf die gewöhnliche Weise. — Es ist hervorzuheben, dafs Schwefelammonium zu dieser Trennung nicht anwendbar ist. Die abfiltrirte Nickellösung wird, zur Zerstörung des Cyanürs, mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure, oder, statt der letzteren, mit chlorsaurem Kali versetzt, längere Zeit im Sieden erhalten, dabei gleichzeitig concentrirt, und das Nickeloxydul dann durch Kalihydrat gefällt. — Es versteht sich, dafs die bei diesem Verfahren angewandten Alkalien kieselsäurefrei seyn müssen, weil sonst das Zinkoxyd und Nickeloxydul Kieselsäure aufnehmen, also in unrichtigen Gewichtsmengen erhalten werden.

W.

Berichtigung.

Seite 3, Zeile 16 von oben lies Wöhler statt Köhler.

Ausgegeben den 11. März 1854.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

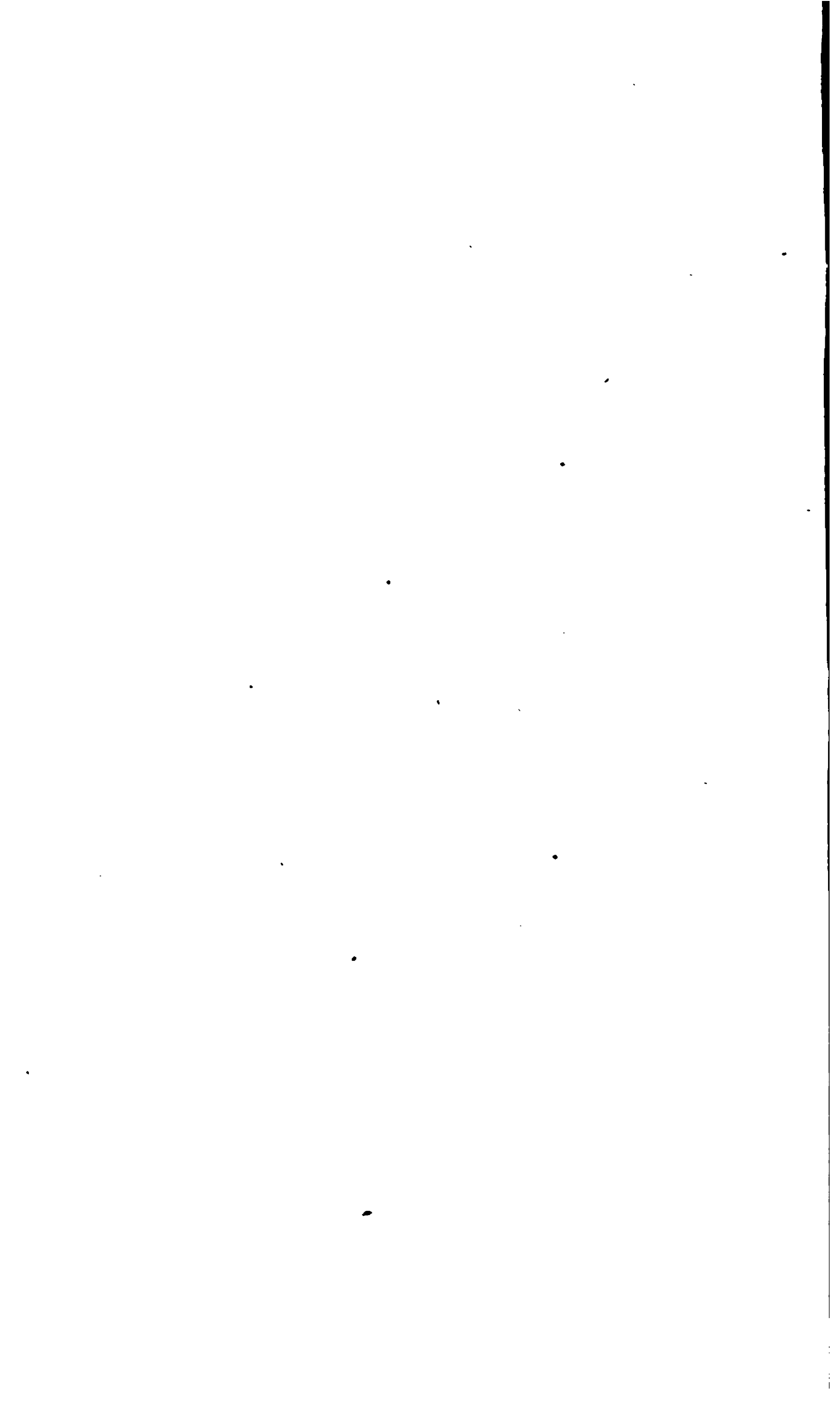
Neue Reihe. Band XIV.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1854.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

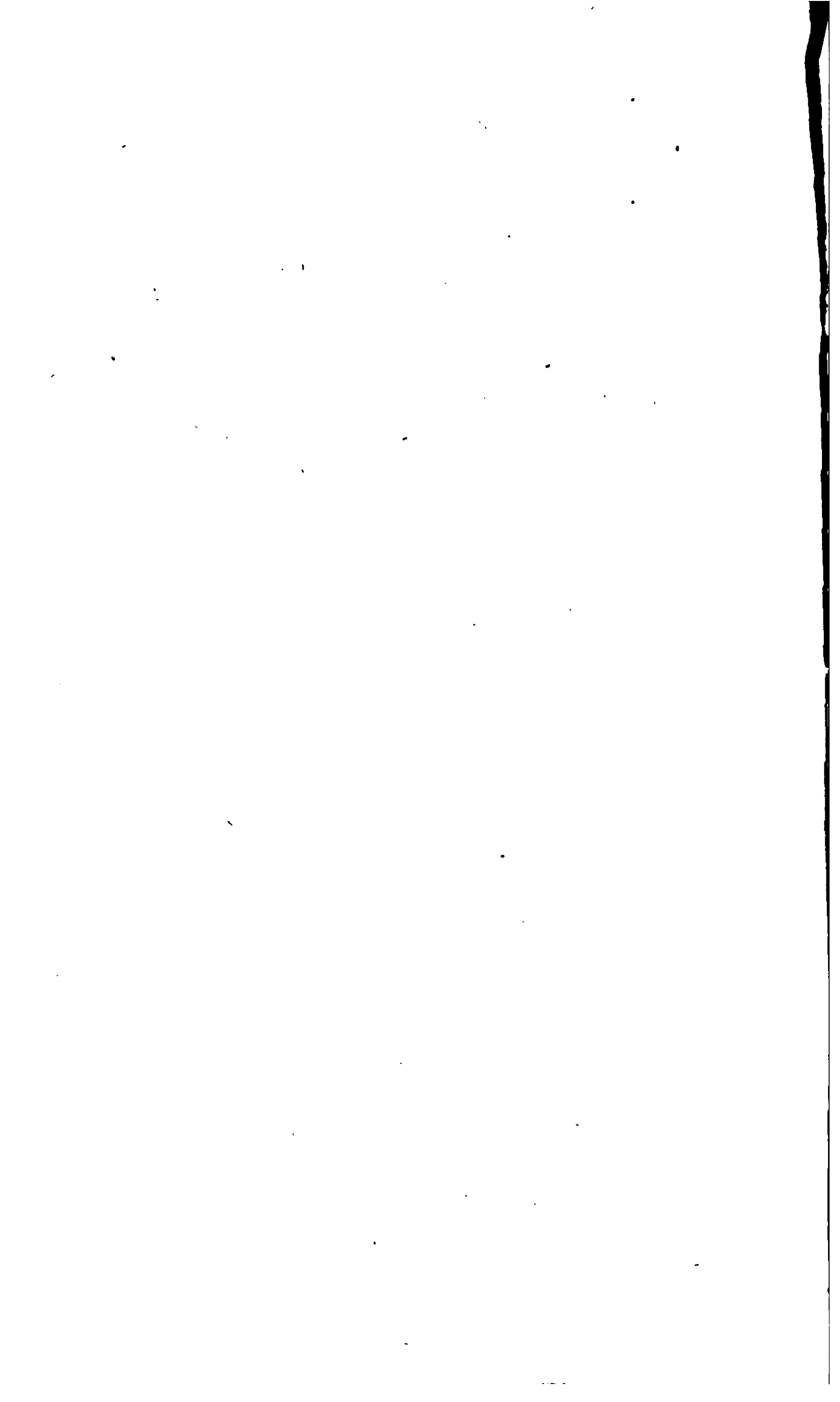
Band XC.

(Mit einer Figurentafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1854.



Inhaltsanzeige des XC. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Seite

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XC. Bandes erstes Heft.

Ueber ein Galvanoscop von grofser Empfindlichkeit, und über das electrische Leitungsvermögen der Flamme;

von *H. Buff.*

Im LXXXVI. Bande dieser Annalen habe ich ein Galvanometer mit sehr langem Multiplicatordrahte beschrieben, welches in Folge seiner Einrichtung die Benutzung als Tangentenbussole zuläfst, und sich vorzüglich bewährt hat, um electrische Ströme, die mit sehr grofsen Leitungswiderständen behaftet, übrigens von hinlänglicher Beständigkeit sind, genau zu messen. Es scheint mir von einigem Interesse, darauf aufmerksam zu machen, dafs dasselbe Instrument, ungeachtet der verhältnifsmäfsig grofsen (25 Millimeter im Durchmesser haltenden) Weite der inneren cylindrischen Höhlung als ein Electricitätsanzeiger von ungemein grofser Empfindlichkeit gebraucht werden kann, wenn man die kleine, im Inneren schwingende Nadel mit einer astatischen Doppelnadel vertauscht, deren beide Theile, jeder für sich, ein möglichst grofses magnetisches Moment besitzen. Der Zweck einer solchen Anordnung ist leicht einzusehen, und ich gehe nur defshalb auf eine nähere Betrachtung derselben ein, weil sie bisher meines Wissens niemals berücksichtigt worden ist.

Es sey m das magnetische Moment der inneren, m' dasjenige der äufseren Nadel, T der Erdmagnetismus, g die Stromstärke, so ist die abstofsende Kraft des Stroms gegen die Pole der Nadeln, so lange deren Axen mit der Ebene der Windungen parallel laufen, $(Am + Bm')\,g$, wenn man sich unter A und B constante, von der Anzahl und Stellung der Windungen abhängige Factoren vorstellt. Denkt man sich ferner das Gewinde zu einer Sinusbussole gehörend und bei einem Ablenkungsbogen α der Nadeln immer so gedreht, dafs seine relative Stellung zu den letzteren unverändert bleibt, so ist:

$$(Am + Bm')\,g = (m - m')\,T \sin \alpha.$$

Für diesen Ausdruck darf man aber auch, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, setzen:

$$C \,.\, g \,.\, m = (m - m')\,T \sin \alpha; \qquad \text{(I)}$$

weil die Werthe m und m' nach Voraussetzung nur wenig verschieden sind.

Die Schwingungszeit eines beliebigen Nadelsystems sey t, sein Trägheitsmoment K, sein magnetisches Moment M; so bedeutet im Allgemeinen $t^2 = \pi^2 \frac{K}{M\,T}$, die bekannte Gleichung eines magnetischen Pendels.

In unserem besonderen Falle ist $M = m - m'$; daher das Drehungsmoment:

$$M\,T = (m - m')\,T = \frac{\pi^2 K}{t^2} \qquad \text{(II).}$$

Wird dieser Werth in die Gleichung (I) substituirt, so erhält man:

$$C\,g\,m = \frac{\pi^2 K}{t^2} \sin \alpha,$$

folglich

$$\sin \alpha = \frac{C\,.\,g}{\pi^2} \cdot \frac{m\,t^2}{K} \qquad \text{(III).}$$

Der Sinus des Ablenkungsbogens, als vergleichbarer Ausdruck für die Stromstärke, verhält sich wie diese selbst; die absolute Gröfse dieses Werthes in jedem einzelnen Falle, die Empfindlichkeit, läfst sich aber für ein gegebenes Gewinde vergröfsern, umgekehrt wie das Drehungsmoment des Nadelsystems (siehe Gleichung II) und direct wie das magnetische Moment der zwischen den Windungen schwingenden Nadel.

Man hat bisher bei den astatischen Galvanometernadeln die Aufmerksamkeit wesentlich nur auf die Vervollkommnung des astatischen Systems, d. h. auf die Verminderung des Drehungsmomentes gerichtet und defshalb ganz dünne Stahlnadeln benutzt. Diefs mochte bei den gewöhnlichen, viereckigen Gewinden mit sehr engem Zwischenraum ausreichen. Z. B. bei einem sehr empfindlichen, zu Versuchen über thierische Electricität bestimmten Galvanometer von S a u e r w a l d in Berlin, dessen Dimensionen zu messen ich Gelegenheit hatte, umschliefsen 16000 Windungen einen prismatischen Zwischenraum von 45 Millimeter Länge und $4^{mm},5$ Höhe. Die darin schwingende cylindrische Nadel ist 36^{mm} lang und $0^{mm},9$ dick. Bei gröfseren Dimensionen dieser Nadel würde ihr kaum der nöthige Spielraum zur freien Beweglichkeit bleiben.

Die obige Formel zeigt nun, dafs bei gröfserem Abstande der Windungen die daraus entspringende Verminderung des Effectes dadurch wieder ersetzt werden kann, dafs man in dem inneren Raume eine Nadel von gröfserem magnetischem Momente schwingen läfst.

Zur experimentellen Bewährung dieser aus der Theorie gezogenen Folgerung sind die nachstehenden Versuche angestellt worden.

Es wurden zwei astatische Systeme a und b gebildet; das eine bestehend aus zwei ganz gleichen, viereckigen Magnetstäbchen, jedes $17^{mm},4$ lang, $2^{mm},5$ breit, 1^{mm} dick; das andere bestehend aus einem 53^{mm} langen prismatischen

Stäbchen, welches als äufsere Nadel diente und aus einem Bündel von fünf $17^{mm},4$ langen Stäbchen, bestimmt im Innern der Windungen zu schwingen. Aufserdem war jedes System mit einem 137^{mm} langen Glasfaden, als Zeiger, versehen. Die fünf Stäbchen, die zusammen gleichsam eine einzige Nadel von gröfserem magnetischem Momente vorstellen sollten, waren das eine von dem andern durch kleine Messingscheiben getrennt, um dadurch einer wechselseitigen Störung ihrer magnetischen Kräfte vorzubeugen. Dieser Zweck wurde auch in befriedigender Weise erreicht; denn ihre gemeinschaftliche Wirkung auf eine entfernte kleine Magnetnadel erwies sich als fast genau übereinstimmend mit der Summe der Wirkungen der einzelnen Magnetstäbchen auf dieselbe Nadel und aus gleicher Entfernung.

Die Trägheitsmomente beider Systeme wurden auf die bekannte Weise aus Schwingungsversuchen abgeleitet. Sie betrugen bei dem Systeme a), $K = 69,38$

bei dem Systeme b), $K = 262,60$.

Beide Systeme wurden hierauf so weit astatisch gemacht, dafs bei a) eine Schwingung in 25 Secunden, bei b) eine Schwingung in 14,5 Secunden vollendet wurde.

Man findet hiernach das Drehungsmoment von a):

$$MT = 0,3485 \text{ und } \sin\alpha = 2,869 \text{ m}'.\text{C}.\text{g};$$

das Drehungsmoment von b):

$$MT = 3,922 \text{ und } \sin\alpha = 0,255 \text{ m}.\text{C}.\text{g}.$$

Beide Nadelpaare wurden nach einander in dem Galvanometer und zwar an demselben Faden aufgehängt und jedesmal der Ablenkungsbogen, bewirkt durch ein und dieselbe Stromkraft, beobachtet.

Sowohl das eine wie das andere System zeigten für die gewöhnlicher gebrauchten beständigen Stromquellen eine viel zu grofse Empfindlichkeit, selbst nach Einschaltung sämmtlicher Drahtmassen, welche zur Verfügung standen. Doch

fand sich ein Strom von genügender Intensität und hinlänglich grofser Beständigkeit, als das eine Ende des Multiplicatordrahts mit dem vor dem Gebäude in feuchtes Erdreich herablaufenden und in eine dicke Bleiplatte endigenden Blitzableiter verbunden, das andere zu einer Platte von Eisenblech, die auf dem getäfelten Boden des Zimmers lag, geleitet wurde, so dafs die zwischen Blei- und Eisenplatte eingeschlossenen Holz-, Stein- und Erdmassen gleichsam den feuchten Leiter dieser galvanischen Kette bildeten.

Bei Anwendung dieser Stromquelle erhielt man mit dem Nadelsystem a) als Mittel der Ablenkung rechts und links, die beständige Ablenkung 14°. Mit dem Nadelsystem b) unter gleichen Umständen 7°,4.

Wegen der geringen Gröfse dieser Ausschläge wurden dieselben als unmittelbar proportional den ablenkenden Kräften angenommen. So ergab sich:

für das System a):

$$14 = 2{,}869 \,.\, m \,.\, p,$$

$$\text{also } m = 4{,}88 \frac{1}{p};$$

für das System b):

$$7{,}4 = 0{,}255 \,.\, m \,.\, p,$$

$$\text{also } m = 29{,}02 \frac{1}{p}.$$

Das Zeichen p bedeutet in beiden Fällen ein und dieselbe Gröfse, nämlich eine von der Beschaffenheit des Multiplicatorgewindes und von der Stromstärke abhängige Constante. Die Zahlen 4,88 und 29,02 zeigen folglich unmittelbar das Verhältnifs der magnetischen Momente der beiden inneren Nadeln.

Damit das System b) bei unveränderter Gröfse des Momentes seiner inneren Nadel einen eben so grofsen Ausschlag wie das System a) geben könne, mufs das Drehungs-

moment des ersteren im Verhältnisse $\frac{4,88}{29,02}$ vermindert, d. h. das Quadrat der Schwingungszeit verhältnifsmäfsig vergröfsert werden. Man findet die entsprechende Schwingungszeit, indem man setzt (Gleichung III):

$$4,88 \frac{25 \cdot 25}{69,38} = 29,02 \frac{t^2}{262,6},$$

woraus sich ergiebt t = 20 Secunden.

Sollten die Unterschiede m — m', und also auch die Drehungsmomente für beide Nadelsysteme gleich seyn, so müfsten sich die Quadrate ihrer Schwingungszeiten direct wie ihre Trägheitsmomente verhalten. Die Schwingungszeit des Systems a) zu 25 Secunden genommen, würde die des Systems b) 48,65 Secunden betragen müssen. Die Empfindlichkeit des letzteren würde dann die des ersteren im Verhältnisse von 29,02 zu 4,88; d. h. beiläufig um das sechsfache übertreffen.

Durch geeignete Behandlung der äufseren Nadel eines astatischen Systems bringt man es bei einiger Uebung bald dahin, die Schwingungszeit zu verlangsamen, ohne dafs die magnetische Beschaffenheit der inneren Nadel eine Aenderung erfährt.

Der äufseren Nadel des Systems b) war zu diesem Zwecke anfangs ein etwas gröfseres Moment, als der innere Bündel dauernd erhalten konnte, beigebracht, dann durch vorsichtiges Annähern der ungleichartigen Pole zweier kräftigen Magnetstäbe ihr allmälig ein Theil dieses Ueberschusses wieder entzogen worden.

So sind nach und nach die Schwingungszeiten:
14,5; 20,5; 25,5; 39,5; 50 bis 60 Secunden gefunden worden.

Die denselben entsprechenden Drehungsmomente waren:
3,922; 1,962; 1,268; 0,528.

Die zugehörigen mittleren Ablenkungen, bewirkt durch den oben erwähnten beständigen Strom:

7°,4; 13°,8; 19°,2; 46°,5; 87°.

Das Nadelsystem a) war durch denselben Strom um 14° abgelenkt worden, wobei sein Drehungsmoment 0,384 betrug.

Das oben erwähnte Galvanometer von Sauerwald, in den Kreis desselben Stroms eingeschlossen, was keinen bemerkbaren Einfluſs auf die Stromstärke hatte, wurde gleichzeitig um 40° abgelenkt. Das Trägheitsmoment des diesem Instrumente zugehörigen Nadelsystems lieſs sich nicht mehr genau ermitteln, konnte aber höchstens 39 betragen. Die Schwingungszeit war 14 Secunden. Das Drehungsmoment mochte demnach ungefähr 0,625 betragen.

Die Empfindlichkeit dieses Instrumentes entspricht also dem des Nadelsystems b) für den Fall einer Schwingungszeit von 36 bis 37 Secunden; für welche beide hier verglichenen Nadelpaare gleiche Drehungsmomente, d. h. gleiche Folgsamkeit für den Einfluſs des Erdmagnetismus besitzen.

Dieser Grad der Empfindlichkeit zeigte sich als ausreichend zu dem Zwecke der, wie bekannt, eine groſse Empfindlichkeit in Anspruch nehmenden physiologisch-electrischen Untersuchungen, kann übrigens, wie wir gesehen, leicht noch vermehrt werden. Ueberdieſs war der Draht des von mir benutzten Multiplicatorgewindes bedeutend dicker (0^{mm},186 Durchmesser), als der bei dem Instrumente von Sauerwald verwendete; der Querschnitt der inneren Höhlung war durch ein Bündel von fünf Stäbchen nicht zur Hälfte ausgefüllt; der Durchmesser des Theilkreises betrug 14 Centimeter.

Auch bei der stärksten Empfindlichkeit, welche dem Galvanoscope ertheilt worden war, wobei das Nadelsystem b) 55 Secunden zu einer Schwingung brauchte, nahm der Zeiger, aus der Ruhelage gebracht, nach wenigen Schwin-

gungen eine feste Lage an, und kehrte nach Unterbrechung des Stroms regelmäfsig in die Nullstellung zurück.

Bei dieser Sicherheit und Stetigkeit in den Bewegungen des Zeichers hoffte ich, dieses Instrument würde sich als bequemes Prüfungsmittel für die Schwankungen der Luftelectricität benutzen lassen. Diefs ist jedoch nicht der Fall. Ich bin dadurch zu der Ueberzeugung gekommen, dafs die Dichtigkeit des electrischen Fluidums in trockener Luft und 40 bis 50 Fufs über dem Boden viel geringer ist, als man nach der Gröfse der beobachteten Spannungswirkungen gewöhnlich sich vorstellen mag.

Mein Verfahren, die Electricität aus der Luft zu ziehen, war das gewöhnliche. Eine lange, isolirte Metallspitze wurde auf einem flachen Dache in der Höhe von 12 Pariser Fufs aufgerichtet, so dafs sie die ganze nähere Umgebung auf wenigstens 30 Fufs im Umkreise beherrschte. Vom unteren Ende derselben führte ein wohl isolirter Draht zu dem Galvanometer, dessen anderes Drahtende mit einer Bleiplatte in feuchtem Boden in sehr gut leitender Verbindung stand. Bei heiterer, trockener Luft zeigte sich nicht die geringste Wirkung, so oft auch der Versuch angestellt wurde. Als man die Metallspitze mit einer Spiritusflamme oder auch nur mit einem glimmenden Schwamm vertauschte, trat zwar alsbald eine Ablenkung ein, dieselbe überstieg jedoch bei klarem Himmel niemals 1 bis 2 Grade. Brachte man den von der Flamme herabgehenden Draht in Verbindung mit einem Electrometer, so gingen die Goldblättchen auch ohne Beihülfe des Condensators weit, zuweilen fast einen Zoll, auseinander. Unvollkommene Isolirung konnte demnach nicht die Ursache der geringen Stromstärke seyn. Zudem erhielt man wiederholt unmittelbar vor eintretendem Regen sehr starke Ströme. Diefs ist aber schon oft und mit weit weniger empfindlichen Galvanometern beobachtet worden.

Wenn dieselbe mit dem Multiplicatordraht leitend verbundene Flamme, welche vorher gedient hatte, die Electricität aus der Luft zu ziehen, in der Nähe einer Electrisirmaschine aufgestellt wurde, so wich die Nadel sogleich aus der Ruhelage, so wie die Scheibe (von 32 Zoll Durchmesser) gedreht wurde; und zwar war die Ablenkung im positiven oder negativen Sinne, je nachdem man den positiven oder negativen Conductor isolirt hatte.

Bei zwei Meter Abstand der Flamme von dem Conductor betrug der Ausschlag nicht viel über 2 Grad; stieg aber rasch bis zu 84°, als man auf dem Conductor ein sogenanntes electrisches Flugrädchen anbrachte, durch dessen Spitzen die Electricität schneller in der Luft zerstreut wurde. Eine einzige Umdrehung der Scheibe bewirkte unter diesen Umständen einen Ausschlag von 4°, und bei fortdauernder Drehung wurde eine Ablenkung von derselben Gröfse noch bei 3 Meter Abstand beobachtet, ungeachtet nähere und fernere leitende Umgebungen in einem Zimmer von nur 5 Meter Seite gemeinschaftlich dahin wirkten, die mit Electricität behafteten Lufttheilchen mit Schnelligkeit anzuziehen und zu entladen.

Hatte man die Maschine, nachdem sie eine Zeit lang in Betrieb gesetzt worden war, entladen, und dann erst die Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt, so blieb zwar ein Einflufs auf die Nadel nicht aus; derselbe war jedoch gering (2 bis 3° Ablenkung, selbst wenn die Flamme in der Nähe des Conductors aufgestellt war) und erlosch nach weniger als einer halben Minute.

Die Spiritusflamme in ungefähr 1 Meter oder etwas geringerem Abstande vom Conductor aufgestellt, zeigte unter dem Einflusse der durch das Flugrädchen zerstreuten Electricität ein sehr bemerkenswerthes Verhalten. War sie isolirt, so bog sich ihr oberer Theil im Sinne einer Abstofsung

vom Conductor. Sie mufste sich folglich mit positiver Electricität beladen haben.

War *sie* durch Vermittelung eines Platindrahts, der in sie eintauchte, gut abgeleitet, so neigte sich ihr oberer Theil gegen den Conductor und mufste folglich gebundene ungleichartige Electricität enthalten. Zugleich verminderte sich das Flackern oder hörte ganz auf; die Flamme verkürzte sich und erhielt nach oben eine schärfere Begrenzung, ähnlich wie wenn ein Glasschornstein von geringer Zugkraft darüber gestellt worden wäre. Offenbar war also der Zug, oder doch die Regelmäfsigkeit des Zu- und Abflusses der Luft, vergröfsert worden.

Hatte man in dem Ableitungsdrahte das Multiplicatorgewinde eingeschlossen, so bewirkte einmaliges Umdrehen der Glasscheibe einen Ausschlag von 20°. Dieser Einflufs auf die Galvanometernadel sank aber auf einen Bruchtheil von weniger als 1° herab, wenn ein Glasrohr über die Flamme bis zum Drahte herab geschoben und dadurch die freie Communication mit der äufseren Luft gehemmt wurde.

Diese Verminderung trat ein, obschon durch das Glasrohr, zumal nachdem es sich erwärmt hatte, der Zug verstärkt, folglich auch die Luftmenge, welche an der Flamme vorüberging, nicht unbeträchtlich vermehrt worden seyn mufste. In diesen Thatsachen liegt ein neuer, wie mir scheint sehr überzeugender Beweis, dafs die aus der freien Flamme abgeleitete Electricität nur zum kleinsten Theile unmittelbar durch Zutritt der electrisirten Luft der Flamme zugeführt worden seyn konnte. Die beobachteten Wirkungen mufsten also hauptsächlich durch Vertheilung hervorgebracht worden seyn.

In der Flamme, umgeben von einer electrischen Atmosphäre, konnte zwar der Vertheilungszustand, folglich Ausscheidung des negativen Fluidums, auf ihrer Oberfläche in ganz

gleicher Weise eintreten, mochte nun ersterer unmittelbar nur von Luft, oder auch theilweise von dem ebenfalls gut isolirenden Glase umschlossen seyn. Durch die Glaswände wurde aber die Vereinigung und wechselseitige Ausgleichung der beiden einander anziehenden Fluida erschwert, und somit die Ausscheidung neuer Electricitätsmengen verzögert.

Verstärkung des Zugs konnte diese Ausgleichung nur wenig fördern, weil dadurch nur nach einer Richtung hin die Bewegung der einander anziehenden Fluida's beschleunigt wurde.

Gleichwohl liefs sich auch dieser Bruchtheil der Wirksamkeit der freien Flamme zu einer bedeutenden ablenkenden Kraft steigern, wenn die umgebende Luft durch fortdauernden Betrieb der Maschine in einem beständigen electrischen Zustande erhalten wurde. Die Nadel beschrieb jetzt einen Bogen von 67°.

Ueber die Eigenschaft der Flamme, andern Körpern die Electricität zu entziehen, hatte man bis in die neueste Zeit nur unklare Vorstellungen. Riefs*) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs dabei der aufsteigende warme, die Electricität leitende Luftstrom nur eine untergeordnete Rolle spielt, dafs überhaupt die Wirksamkeit der Flamme nicht blofs auf directer Mittheilung beruht, sondern wesentlich ein Vertheilungsphänomen ist. Uebrigens versuchte er, wie schon Volta gethan hat, das Verhalten der Flamme auf das der Spitzen zurückzuführen. Bald nach dem Bekanntwerden seiner Abhandlung entspann sich zwischen ihm**) und van Rèes***) eine sehr belehrende Discussion über diesen Gegenstand, welche vorzugsweise zur Aufklärung desselben beigetragen hat.

*) Pogg. Ann. LXI, 558.
**) Pogg. Ann. LXXI, 568; LXXIII, 307; LXXIV, 580.
***) Pogg. Ann. LXXIII, 41; LXXIV, 379.

Will man von minder wesentlichen, überdiefs durch das Experiment nicht mit Sicherheit als richtig erkannten Vorstellungen absehen, so lassen sich die Ursachen der die Electricität zerstörenden Kraft der Flamme gegenwärtig in folgender Weise zusammenfassen.

Nicht nur der sichtbare, glühende Kern der Flamme, sondern auch ein grofser Theil der von ihr aufsteigenden heifsen, wenn auch nicht mehr glühenden Gase sind, obschon in abnehmendem Grade, als Leiter der Electricität zu betrachten *). In Berührung mit einem andern Leiter theilt daher die Flamme Electricität mit, oder empfängt, je nachdem sie selbst oder der andere Körper electrisch ist. Ist die Flamme selbst electrisch oder steht sie mit einer Electricitätsquelle in dauernder Berührung, so wird durch die von ihr austretenden Theile Electricität in der Luft, nach allen Richtungen und mit einer der Dichtigkeit des zuströmenden Fluidums entsprechenden Kraft zerstreut. Die Wirksamkeit der Flamme gleicht hier derjenigen einer Spitze, unterscheidet sich aber von der letzteren durch einen sehr wesentlichen Umstand. Die Luft, welche einen electrisirten festen Leiter umlagert, wird, so lange die electrische Dichtigkeit eine gewisse, von der Gestalt des Leiters abhängige Gröfse nicht erreicht hat, nur sehr allmälig electrisirt und abgestofsen. Das Entweichen der Electricität durch die Luft kann daher nur langsam vor sich gehen; äufsere Luftbewegung hat darauf keinen Einflufs. Aus diesem Grunde ist selbst die zerstreuende Kraft der Spitzen beschränkt, sie

*) Die Fähigkeit der Flamme, Electricitäten von geringer Spannung, wie die der galvanischen Kette, in wahrnehmbarer Menge zu leiten, erstreckt sich nicht weit über die Grenzen ihres sichtbaren Theils und erfordert eine Temperaturhöhe wenigstens von 400° C. (diese Annalen LXXX, 1). Reibungselectricität wird schon bei viel geringerer Temperatur in stetigem Strome durch heifse Gase geleitet.

verschwindet, sobald diejenige electrische Spannung, welche zu einer raschen Uebertragung der Electricität auf die umgebenden Lufttheile nothwendig ist, (je nach der Feinheit der Spitze, später oder früher) nicht mehr zu Stande kommen kann.

In dieser Beziehung zeigt nun die Flamme einen eigenthümlichen Vorzug. Denn da ihre Theile mit der Leitfähigkeit die Eigenschaft vollkommener Beweglichkeit verbinden, so ist es klar, dafs die Bestandtheile der leitenden Umfangsfläche, wie gering sie auch electrisirt seyn mögen, sich wechselseitig abstofsen und von einander entfernen müssen. Die Flamme besitzt hierdurch die Fähigkeit, Electricität in dem Luftraume zu zerstreuen, so lange sie überhaupt noch mit diesem Fluidum behaftet ist. Obschon sie gleich einer Spitze von äufserster Feinheit wirkt, so besitzt sie doch diese Fähigkeit ganz unabhängig von ihrer Form, und würde dieselbe selbst dann äufsern, wenn sie an allen Punkten ihres Umfangs gleiche, und zwar eine beliebig geringe electrische Dichtigkeit haben sollte. Die aus der Flamme entweichenden Gase verhalten sich in dieser Hinsicht ganz so, wie die aus electrisirtem Wasser sich erhebenden Dämpfe *).

Bei der Beweglichkeit und veränderlichen Form der Flamme, in Folge des Eindringens kalter Luft, mögen indessen bald hier bald dort Spitzen und Zacken entstehen, und es ist keine Frage, dafs diese dann zur Beschleunigung des Effects beitragen müssen.

Die electrische Flamme, so wie die aus ihr austretenden electrisirten Theile, wirken vertheilend auf ihre ganze Umgebung; d. h. das in allen benachbarten Leitern im natürlichen Zustande vorhandene gleichartige Fluidum wird abgestofsen und zurückgedrängt, das ungleichartige wird angezogen und auf den der Flamme zunächst liegenden Theilen der Ober-

*) Diese Ann. LXXXIX, 208.

fläche der Leiter vorzugsweise angehäuft. Die wechselseitige Anziehung, wie gering sie auch ursprünglich seyn mag, beschleunigt die Bewegung der electrisirten Gastheile nach den verschiedenen Richtungen hin, wo sich gerade Leiter der Electricität befinden. Die Stärke der wechselseitigen Einwirkung beider Fluida, Anziehung und Vertheilung nehmen dabei fortwährend zu, je mehr sich beide einander nähern, bis endlich im Augenblicke der Berührung der bewegten Gastheile und des Leiters, oder, je nach den Nebenumständen, schon vorher durch gewaltsamen Uebertritt, beide Electricitäten sich vereinigen und ausgleichen.

So kommt es, dafs die in der Luft in geschlossenen Räumen zerstreute Electricität unter dem Einflusse der sie umgebenden nicht isolirten Leiter bald wieder verschwindet; so kommt es ferner, dafs isolirte Leiter nach ganz kurzer Zeit mit freier, derjenigen der Flamme gleichartiger Electricität geladen werden.

Steht die Flamme in leitender Verbindung mit einem anderen Leiter oder mit der Erde, und befindet sich in der Nähe ein mit Electricität, z. B. mit dem positiven Fluidum behafteter Körper, so geht der Vertheilungsprocefs in der Flamme selbst vor sich. Das gleichartige, hier das positive Fluidum, strömt durch die ihm dargebotene Ableitung in die Erde, das ungleichartige wird nach der Oberfläche der Flamme gezogen und von da, aus den vorher erläuterten Gründen, in der Luft zerstreut und zu dem die vertheilende Wirkung ausübenden Leiter getrieben.

Wird letzterer im electrischen Zustande erhalten, wie der Conductor der Maschine und die denselben umgebende Luft durch fortdauerndes Umdrehen der Glasscheibe, so erneuert sich der Vertheilungsprocefs in ununterbrochener Folge, und es erfolgt ein anhaltender Strom positiver Electricität durch die Ableitungsdrähte zur Erde, ganz so wie

wenn die Electricität des Conductors selbst diesen Weg genommen hätte.

Umspült die Flamme einen geladenen Isolator, so zieht die Electricität desselben alsbald das ungleichartige Fluidum aus der Flamme an, während das gleichartige in der Luft zerstreut, oder noch schneller direct abgeleitet wird. Darin liegt der Grund der fast augenblicklichen und vollständigen Entladung des Isolators.

Glimmende Körper, welche Leiter der Electricität sind, wie glimmender Schwamm, Rauchkerzchen, glühende Kohle, verhalten sich wie die Flamme, weil sich auch von ihnen flüchtige glühende und dadurch leitende Theile erheben.

Glühende Metalle vermögen ähnliche Wirkungen in dem Grade, wie brennende und heifses Gas ausströmende Körper, nicht hervorzubringen, weil die an einem glühenden Metalle vorübergehenden Lufttheile diejenige Temperatur, wodurch sie in gute Leiter verwandelt werden, erfahrungsmäfsig nur schwer annehmen.

Beiträge zur practischen Chemie;

von *E. H. von Baumhauer.*

---

1) *Vulkanisirte Caoutschouc-Kapseln statt Korke.*

Die Schwierigkeit, gutschliefsende Korke, vorzüglich von gröfserer Dimension, zu bekommen, der grofse Zeitverlust bei der Zurichtung derselben, ferner die Einwirkung von sauren und alkalischen Flüssigkeiten auf dieselben, sind Uebelstände, welche jeder practische Chemiker kennt. Dann besitzen die Apparate, bei welchen Korke zur Verbindung von Glasröhren und Flaschen dienen, eine gewisse Unbieg-

samkeit, beim geringsten Stofs oder leisesten Verrücken zerbrechen sie sehr leicht.

Das vulkanisirte Caoutschouc widersteht der Einwirkung der meisten Agentien, stellt eine luftdichte Verbindung, selbst ohne Hülfe von Bindfaden, zwischen Apparaten her, und verleiht denselben die gehörige Biegsamkeit. Zur Ersetzung der Korke bei Gasentwickelungsapparaten u. s. w. habe ich mir Kapseln von vulkanisirtem Caoutschouc machen lassen, deren Rand eine Höhe von zwei Centimetern und eine Dicke von zwei Millimetern hat. Der Boden ist von beliebigem Durchmesser und wird durch eine runde, 5 MM. dicke Caoutschoucplatte gebildet. Eine Flasche mit einer weiten Oeffnung und einer solchen Kapsel ersetzt vollkommen die Woulf'sche Flasche, vorausgesetzt, dafs die Oeffnung einen etwas gröfseren Durchmesser, als die Kapsel besitze. Mit einem guten Korkbohrer bringt man in der Caoutschoucplatte ein oder mehrere Löcher von 2 bis 3 MM. Durchmesser an, in welche man Glasröhren von 4 bis 10 MM. Durchmesser stecken und des luftdichten Verschlusses sicher seyn kann. Befinden sich in einer solchen Kapsel von früherem Gebrauch mehr Löcher, als nothwendig sind, so verschliefst man die überflüssigen mit einem runden Glasstäbchen.

Diese Kapseln können bei einer sorgfältigen Behandlung jahrelang gebraucht werden, was bei den Korken nicht der Fall ist, welche in einem Laboratorium, wie jeder Practiker weifs, ziemlich grofse Unkosten verursachen.

Auch in der Haushaltung sind diese Kapseln anstatt der schmutzigen und lästigen Thierblasen zum luftdichten Verschlufs anzuempfehlen.

Neue Röhren von vulkanisirtem Caoutschouc schliefsen manchmal nicht luftdicht, was dem anhängenden pulverförmigen Schwefel zuzuschreiben ist, welchen man dann leicht durch Waschen mit etwas Schwefelkohlenstoff entfernen kann.

2) *Ein Schwefelwasserstoff-Apparat.*

Die wünschenswerthe Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus den Laboratorien ist bis jetzt wegen seiner häufigen Anwendung unmöglich. Es haben jedoch die Apparate von Herrn Kipp und von Prof. Fresenius manchen Uebelständen schon abgeholfen, namentlich das häufige Füllen und Reinigen beseitigt. Beide Apparate haben aber auch ihre Unannehmlichkeiten, beide sind sehr complicirt und defshalb auch sehr theuer, ferner wird bei beiden die zur Zersetzung nöthige Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt, welches dann die äufsere Luft stark inficirt. Diesem Uebelstand ist Prof. Fresenius begegnet, indem er an seinem Apparate noch eine Röhre anbrachte und dieselbe mit Ammoniak sperrte. Diefs ist jedoch nur ein vorübergehendes Hülfsmittel und macht den Apparat noch complicirter.

Bei dem gläsernen Apparat des Herrn Kipp wird die ringförmige Oeffnung, worüber das Schwefeleisen liegt, leicht von durchfallendem Schwefeleisen verstopft.

Der neue Apparat, den ich hier beschreibe, kann auf verschiedene Weise zusammengesetzt werden; ich erwähne nur die einfachste Construction, die am leichtesten von ungeübten Händen zu Wege gebracht werden kann.

Ein kölnischer Hafen (Fig. 1 der Tafel), bei *a* mit einer Oeffnung versehen, in welche eine Glasröhre festgekittet ist, die durch einen Mohr'schen Quetschhahn (*e*) verschliefsbar ist, wird mit einem Trichter von Blei oder Thon verbunden; der obere Rand des Trichters und des Hafens müssen gleich grofs seyn, und der untere Theil des erstern beinahe bis zum Boden des Hafens reichen. Mit diesem Trichter ist nun bei *c* eine bleierne oder thönerne Platte mit einem aufwärts gebogenen Rand verbunden. Dieselbe dient zur Aufnahme des Schwefeleisens und ist zu dem Ende mit einer Menge kleiner Oeffnungen versehen. Der Trichter dient zur Aufnahme der ver-

dünnten Schwefelsäure, bei deren Füllung der Trichter umgekehrt und oben mit einer 1 MM. dicken Caoutschouckapsel verschlossen wird, während man durch die Oeffnung *b* die Säure hineinbringt. Beim abermaligen Umkehren wird die Oeffnung *b* durch den Finger verschlossen gehalten und auf die Platte *c* das in grobe Stücke zerschlagene Schwefeleisen gebracht, dann endlich der Trichter in den Hafen gebracht, der bis *d* ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Zuletzt verschliefst man noch mit der zum Verschlufs des Trichters dienenden Caoutschouckapsel, die zu diesem Zwecke mit einem Rande versehen seyn mufs, den Hafen und der Apparat ist zum Gebrauche fertig.

Beim Gebrauch öffnet man den Hahn *e*, und drückt mit der Hand auf die den Trichter verschliefsende Caoutschoucplatte, die alsdann die angedeutete concave Form annimmt. Die Schwefelsäure tritt nun in den Raum *A*, kommt mit dem auf *c* befindlichen Schwefeleisen in Berührung und entbindet Schwefelwasserstoff. Wird nun der Hahn *e* geschlossen, so wird die Schwefelsäure in den Trichter *B* zurückgedrängt, natürlich nach Aufhebung des Drucks auf die Caoutschoucplatte, die jetzt eine convexe Form annimmt, da das feuchte Schwefeleisen noch mehr Schwefelwasserstoff entwickelt und noch mehr Schwefelsäure in den Trichter *B* drängt. Bei jedesmaligem Gebrauch öffnet man den Hahn *e* und drückt auf die Caoutschoucplatte; zur Erzeugung eines anhaltenden starken Stroms von Schwefelwasserstoff bringt man auf diese Caoutschoucplatte eine eiserne oder bleierne Kugel.

Der Quetschhahn *e* von Mohr ist Fig. 2 mit einer kleinen Abänderung abgebildet, deren Zweck bequemeres Offenhalten bei verschiedener Weite der Oeffnung ist und die Stelle des von Mohr empfohlenen kleinen Keils vertritt. Das Stäbchen *a*, welches um ein Charnier drehbar ist, ist mit einigen Zähnen versehen, welche gegen das Stäbchen *b* drücken.

Dieser Apparat kann auch zum Entwickeln eines constanten Stromes von Wasserstoff oder Kohlensäure dienen.

3) *Aspirator und Perspirator.*

Der sinnreiche Drehaspirator von Brunner ist im Allgemeinen doch sehr wenig in Gebrauch, ungeachtet seines Vorzugs, dafs das wiederholte Füllen mit Wasser, wie diefs bei den andern Aspiratoren der Fall ist, vermieden ist. Dieser Vorzug wird jedoch wesentlich beeinträchtigt durch den Umstand, dafs man bei jedem neuen Beginn der Operation die Apparate, durch welche die Luft geleitet wird, vom Aspirator abnehmen mufs. Obgleich in der letzten Zeit viele neue Aspiratoren construirt und beschrieben wurden, glaube ich doch, dafs die Beschreibung eines neuen Drehaspirators, der seit mehreren Jahren in meinem Laboratorium zu Amsterdam in Gebrauch ist und durch seine grofse Bequemlichkeit vor andern den Vorzug verdient, den Chemikern willkommen seyn wird.

Ein hohler Cylinder *A* (Fig. 3) von Zink- oder Kupferblech, oben und unten geschlossen, ist durch eine Scheidewand *e e* in zwei gleiche Hälften getheilt. Zur Füllung des Apparats ist in der obern Deckplatte bei *b* eine, durch eine Schraube verschliefsbare Oeffnung angebracht; in der Scheidewand *e e* befindet sich ebenfalls eine Oeffnung *a*, in welche ein heberförmiges Röhrchen (Fig. 4) eingepafst ist. Der Cylinder dreht sich um zwei Axen *G G'*, die Behufs einer gröfsern Festigkeit durch einen Stab verbunden sind und welche in den Zapfenlagern *c c* des eisernen Gestells ruhen. Diese Axen *G G'* sind kupferne Röhren, welche von innen etwas konisch ausgedreht sind und mit kupfernen Hähnen in Verbindung stehen, deren Verlängerung auch etwas konisch nach aufsen abgedreht ist. Die Hähne selbst sind feststehend, indem nämlich die Stücke *C C'* von innen sechseckig sind;

auf diese passen die Verlängerungsstücke der Hähne, sie sind ebenfalls sechseckig; die Schrauben *d d'* (Fig. 5 u. 6) dienen zum Andrücken der Hähne in die konischen Röhren.

Fig. 5 stellt den Saughahn *G*, Fig. 6 den Ablafshahn *G'* in halber Gröfse vor. Der Saughahn ist von der gewöhnlichen Form und steht mit der oben und unten offenen Röhre *b b*, die beinahe bis zum Boden der zwei Abtheilungen reicht, in Verbindung. Der Auslafshahn *G'* stellt nur die Verbindung zwischen einer Abtheilung und der äufsern Luft her, wie aus Fig. 6 ersichtlich. Endlich ist an einer der zwei Abtheilungen ein Wasserstandszeiger *k k* angebracht. An der äufsern Oberfläche des Cylinders sind bei *m* und *m'* kupferne Stäbchen angelöthet, ebenso an der Platte *R R* des eisernen Gestells; mit dem kupfernen Stäbchen der eisernen Platte kann durch ein kupfernes Röhrchen das Stäbchen bei *m* oder das bei *m'* fest verbunden und so einem Umdrehen des Cylinders vorgebeugt werden. Der Apparat wird durch *b* mit Wasser gefüllt, bei geöffneten Hähnen *G G'*, und zwar so lange, bis dasselbe aus diesen zu fliefsen beginnt. Die Oeffnung bei *b* und die Hähne *G G'* werden geschlossen und der Apparat wird umgedreht. Werden nun von Neuem die Hähne *G G'* geöffnet, so fliefst das Wasser durch die Röhre *a* in die untere Abtheilung des Apparats, dadurch tritt Luft durch den Hahn *G* und die obere Röhre *b* in die obere Abtheilung, während durch den Hahn *G'* die durch Wasser verdrängte Luft der andern Abtheilung austritt. Ist sämmtliches Wasser aus der oberen Abtheilung ausgeflossen, so schliefst man ganz einfach die Hähne *G G'*, dreht den Cylinder um und läfst nun wieder das Ausfliefsen des Wassers und das dadurch bewirkte Saugen beginnen, indem man die Hähne wieder öffnet.

Man kann auch diesen Apparat statt mit atmosphärischer Luft, mit andern Gasarten, z. B. mit Wasserstoff oder Kohlensäure, füllen und vermittelst desselben dann einen Gasstrom,

dessen Stärke durch den Hahn *G'* beliebig regulirt werden kann, herstellen.

Gaslampen zum Gebrauch in chemischen Laboratorien;
von *Demselben.*

Ich besuchte auf meiner während dieses Sommers ausgeführten Reise viele chemische Laboratorien, und wurde überall mit der gröfsten Zuvorkommenheit empfangen, wofür ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank den Herren Professoren und Assistenten ausspreche.

In einigen Laboratorien fand ich den Weingeist und das Oel durch Gas ersetzt, in andern stand die Einführung der Gasheizung nahe bevor. Seit 5 Jahren, seit welcher Zeit die Gasheizung in meinem Laboratorium eingeführt ist, habe ich mich immer bestrebt, die Construction der Lampen zu verbessern und die verschiedenen Unannehmlichkeiten, welche der Gebrauch des Steinkohlengases herbeiführt, zu beseitigen.

Die Beschreibung der im Laboratorium zu Amsterdam angewandten Gasapparate, so wie einiger, deren Anwendung ich in andern Laboratorien sah und zweckmäfsig fand, wird gewifs denen willkommen seyn, die ihr Laboratorium mit Gasheizung versehen wollen.

1.

Zum Erhitzen von Reagenzröhren, kleinen Abdampfschalen wird die Fig. 7 abgebildete Lampe angewendet. Dieselbe ist mit Einem Brennloch (Brenner) versehen, und einem mit einem Metallsieb (Geflechte) überdeckten Schornstein, über welchem noch ein solcher zur Vermehrung des Zugs ange-

gebracht ist. Zur Erzeugung einer stärkeren Hitze bedient man sich des gewöhnlichen Argand'schen Brenners von 6, 12 oder 24 Oeffnungen, mit ähnlicher Vorrichtung wie Fig. 7. Die Fig. 8 dargestellte Kapsel befördert eine vollständigere Mengung mit Luft und verhütet das Rufsen der Flamme. Dieselbe ist auch wohlfeiler, als die in England bei Gaslampen gebräuchlichen ringförmigen Brenner mit nach unten gekehrter Oeffnung. Da die Lampen Eigenthum des Laboratoriums sind, zog ich feststehende solchen an Stativen verschiebbare vor, und liefs sämmtliche Träger von Wasserbädern, Dreifüfse, von ein und derselben Höhe anfertigen. Die Fufsstücke der Lampen werden auf folgende Weise hergerichtet. Die knieförmig gebogene Gasröhre wird in eine hölzerne Form gepafst und die Zwischenräume mit Blei ausgegossen. Die eben beschriebenen Lämpchen sind sehr wohlfeil, da ihre einzelnen Theile, mit Ausnahme der Schornsteine, fabrikmäfsig Behufs der Gasbeleuchtung angefertigt werden.

2.

Zur Hervorbringung einer gröfsern Hitze, z. B. beim Aufschliefsen von Silicaten, wende ich die Fig. 9 der Tafel dargestellte Lampe an.

Die Röhre *b* steht mit dem Blastisch in Verbindung, *A* ist die Winddose, die mit der Röhre *C* verbunden ist; in der Deckplatte derselben ist eine grofse Anzahl kleiner runder Oeffnungen angebracht (Fig. 10); aufserdem steht noch die Winddose *A* mit 6, 8 oder 12 (je nach der Gröfse der Lampe) etwas gebogenen Röhren *D D* in Verbindung. Das Gas tritt nun durch die zwischen den Röhren *D D* liegende Röhre *E* ein, kommt in die Röhre *B*, die *C* umgiebt, und kommt auf diese Weise aufsen und innen mit Luft in Berührung. (Der Durchmesser der Röhre *E* mufs dem ringförmigen Durchschnitt der Röhre *B* gleich seyn.)

Auf die Winddose *A* pafst der kupferne Cylinder *F* (der die Röhre *E* umschliefst), ein zweiter Cylinder *G G* pafst auf *F* und läfst sich je nach Bedürfnifs verschieben, um den zu erhitzenden Tiegel höher oder niederer zu stellen. Auf diesem Cylinder *G G* ist ein Graphittiegel ohne Boden angebracht; in dessen Seitenwände sind kreuzweise gespannte Platindrähte befestigt *(k k)*, auf welche dann der zu erhitzende Tiegel gestellt wird. Ein zweiter Graphittiegel, ebenfalls ohne Boden, steht verkehrt auf dem ersten.

Mit Hülfe dieser Lampe kann man einen sehr hohen Hitzgrad hervorbringen, was das von mir einmal beobachtete Zusammenschmelzen des Tiegels mit den als Rost dienenden Platindrähten beweist. Bei Anwendung von erwärmter Luft könnte man diese Leistung noch verstärken, da dann keine bedeutende Abkühlung stattfände. Zu dem Ende wäre blofs nöthig, dafs man die vom Blastisch kommende Luft durch eine über der Oeffnung des zweiten Graphittiegels befindliche Röhre und dann in die Winddose *A* leite. Diese Röhre würde man mit einer Menge Scheiben von Drahtnetz füllen, Behufs der schnelleren Erwärmung der durchstreichenden Luft.

Bei manchen Vorlesungsversuchen läfst sich diese Lampe sehr gut gebrauchen, z. B. um das Glühen grofser Platintiegel in einem Gemenge von Leuchtgas und Luft ohne wahrnehmbare Flamme zu zeigen. Man ersetzt dann den untern Graphittiegel durch ein abgesprengtes Stück einer Flasche oder eines Kolbens von schwer schmelzbarem Glase, in welches man den Platintiegel hängt. Mit Hülfe dieser Lampe kann man vorher erwärmte Tiegel zum Weifsglühen bringen, ohne das Gasgemisch zu entzünden; natürlich mufs man dann die Zufuhr von Luft und Leuchtgas in das gehörige Verhältnifs bringen.

Der aus dem oberen Graphittiegel tretende Theil des Gasgemisches läfst sich anzünden, ohne Explosion oder Entzündung des zwischen den Graphittiegeln befindlichen Gasgemisches. Beim Ende eines solchen Versuchs mufs man den Luftstrom verstärken und den Gashahn plötzlich schliefsen, weil sonst leicht ein Zurückschlagen der Flamme stattfinden kann, was jedoch meist gefahrlos ist. Bei Hinweglassung des oberen Graphittiegels fängt der Platintiegel auch an zu glühen, aber das Gasgemenge wird ebenfalls alsbald entzündet.

Ich hoffe später auf die Veränderung des Gases bei einer theilweisen Verbrennung, so wie auf den weifsen Anflug (fein zertheiltes Platin?) zurückzukommen, der bei Anstellung dieser Versuche die Platintiegel überzieht und sie zur Wiederholung der Versuche geeigneter macht, die leicht bei Anwendung frisch geputzter Platintiegel mifsglücken.

Der Leidenfrost'sche Versuch läfst sich sehr bequem in einer auf diese Weise glühenden Platinschale anstellen, da die Hitze des ausströmenden Gases so gering ist, dafs man die Hand ohne Gefahr darüber halten kann.

3.

Die grofse Annehmlichkeit des Gases zeigt sich vorzüglich beim Glasbläsertisch. Der schwarze, unreine, mit Oel und Fett getränkte Tisch, der unangenehme baumwollene Docht, der jedesmal erst abgeschnitten und zugerichtet werden mufs und sich schwer und langsam anzünden läfst, endlich der beim Unterlassen des Blasens aufsteigende übelriechende Rauch, diefs alles zusammengenommen verursachte dem Chemiker mit Recht einigen Widerwillen gegen diese Manipulation. Das Gas hat alles dieses beseitigt und die Dauer der Arbeit auf ein Viertel der Zeit auch beim schwer schmelzbaren Glase reducirt. Ich ersetzte bei den Blas-

tischen die Oellampe durch eine Gasröhre mit ovaler Oeffnung (0,02 auf 0,01 M.) und führte den Luftstrom durch die längste Achse der Flamme. Bei Herrn Magnus in Berlin fand ich folgende, sehr einfache und zweckmäfsige Einrichtung eines solchen Blastisches. Die gebogene Röhre *A* (Fig. 11) die den Luftstrom zuführt, ist von der Röhre *B* umgeben, in welche das Gas durch *D* gelangt, welche Röhre durch eine Caoutschoucröhre mit der Gasleitung in Verbindung gebracht wird. Auf die Röhre *B* werden nun andere Röhren mit verschieden geformten Oeffnungen aufgesetzt.

4.

Lange beschäftigte ich mich mit der Construction einer Lampe, bestimmt zum Glühen von Röhren, namentlich bei der Elementaranalyse, stiefs aber immer auf Schwierigkeiten, und war gespannt, ob andere in Beseitigung derselben glücklicher waren, als ich. Auf meiner Reise fand ich drei verschieden construirte Lampen zu dem oben angegebenen Zwecke, und nur bei einer derselben waren gröfstentheils die Schwierigkeiten beseitigt, die sich mir dargeboten hatten.

Ein solche Lampe mufs folgenden Anforderungen entsprechen :

1) die zu glühende Röhre mufs wenigstens an 3 verschiedenen Stellen gleichzeitig erhitzt werden können, wie z. B. bei der Verbrennung eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs, bei welcher vorn das Kupferoxyd, dann gegen die Mitte die zu verbrennende Substanz und endlich am hintern Ende das chlorsaure Kali erhitzt werden mufs;

2) mufs man an den verschiedenen Stellen auch verschiedene Hitzgrade hervorbringen können;

3) endlich mufs die Lampe auch eine sehr langsam voranschreitende Erhitzung der Röhre gestatten.

Die von Herrn Professor Hofmann in London construirte Lampe zu Elementaranalysen fand ich bei Herrn Professor v. Liebig. Bei derselben liegt eine Röhre horizontal in einem langen, etwas pyramidal geformten Schornstein von Eisenblech oder Kupfer, mit einem Metallgeflechte bedeckt, über welches die Verbrennungsröhre gebracht wird. Diese Röhre steht auf der einen Seite mit der Gasleitung in Verbindung und ist auf der obern Seite mit einer Menge kleiner Oeffnungen versehen; in derselben befindet sich nun ein luftdicht schliefsender und mittelst einer Stange verschiebbarer Kolben, der also beim Herausziehen immer mehr Oeffnungen zum Austreten des Gases frei macht. Diese Lampe kann mithin nur zum Glühen einer Röhre, von einem Ende zum andern fortschreitend, angewandt werden; sie entspricht nicht den oben unter Nummer 1 und 2 genannten Anforderungen.

Der von Herrn Sonnenschein aus Berlin zu Elementaranalysen angewandte Heizapparat besteht auch in einer horizontal liegenden und mit Oeffnungen nach oben versehenen Röhre und einem länglich pyramidalen Schornstein. Das Gas tritt durch beide Oeffnungen in die Röhre, und über dem Drahtnetz des Schornsteins sind mit Federn versehene Klappen angebracht, welche dann eine an verschiedenen Stellen zugleich stattfindende Erhitzung gestatten; dieser Apparat genügt jedoch nicht den unter 2 und 3 genannten Anforderungen und bietet noch den Uebelstand, dafs mit der Zeit diese das Drahtnetz verschliefsenden Klappen sich verziehen in Folge der Hitze, und dann überall zwischen zwei verschlossenen Klappen Gasflämmchen zum Vorschein kommen.

Der von Herrn Magnus gebrauchte Apparat besteht aus einer auf der Aufsenfläche gut abgeschliffenen Röhre von Kupfer, die horizontal in einem Schornstein liegt und mit kleinen Oeffnungen auf der obern Seite versehen ist. Diese

Oeffnungen sind durch 4 Centim. lange kupferne Röhrenstücke verschliefsbar (Fig. 12); die letzteren sind nämlich auch auf der inneren Fläche geschliffen und durch einen Stab, der auf der Stange *A* ruht, verschiebbar, und gestatten dadurch die Erhitzung irgend einer beliebigen Stelle; um diefs noch vollständiger zu erreichen, sind über dem Drahtgeflechte kleine, verschiebbare Platten von Eisenblech angebracht, die dann die zu erhitzende Röhre vor dem aus den geöffneten Löchern tretenden und sich 2 Decim. ausbreitenden Gas schützen. Wie aus dieser kurzen Beschreibung ersichtlich, genügt der Gasverbrennungsofen des Herrn Magnus den oben angeführten Forderungen am vollständigsten, hat aber folgende Uebelstände. Die durch die Ausbreitung der Gasflamme nothwendige Bedeckung des Drahtgeflechtes mittelst verschiebbarer eiserner Platten ist etwas zu lose, da sie dem Ausströmen des Gases nicht vollständig vorbeugt, dann sind die kupfernen Deckstücke wegen des Schleifens etwas theuer und verlieren durch Oxydation und Unreinigkeit den luftdichten Verschlufs.

Der in meinem Laboratorium angewandte Gasverbrennungsofen ist Fig. 13 abgebildet und durch seine Einfachheit und Zweckmäfsigkeit empfehlenswerth. Eine gewöhnliche eiserne Gasröhre von 2,5 Cent. Durchmesser und 75 Cent. Länge *A* (Fig. 13) ist an beiden Enden mit zwei Eisenplatten *(B)* verbunden und verschlossen, welche letztere als Träger aller Theile des Ofens dienen. Mit dieser Röhre *A* ist die Röhre *C* rechtwinklig verbunden und beide liegen horizontal. Die Röhre *C* wird mittelst eines Caoutschoucschlauches mit der Gasleitung in Verbindung gebracht.

Auf die Röhre *A* sind nun in einer Entfernung von 5 Cent. 15 gewöhnliche Gashähne *a a* senkrecht aufgeschraubt und diese mit grofsen, sogenannten Fledermaus- (Fischschwanz-) Brennern versehen. Der mit einem Metallgeflechte bedeckte

Schornstein *D* wird mittelst der Lappen *b b* von den beiden eisernen Platten getragen und ist folgendermafsen construirt. Ein viereckiger Rahmen von 6 MM. dickem Kupfer, 74 Cent. lang und 4 Cent. breit, ist mit einem Drahtgeflechte versehen, welches vermittelst zweier Stäbe von Kupfer aufgeschraubt wird. Dieser Rahmen ist mit zwei dünnen, etwas zu einander geneigten Kupferblechen verbunden. In einem Abstand von 5 Centim. sind nun in diesen Blechen Vertiefungen angebracht, in welche dann querstehende Kupferbleche vor der Form eines Trapezes eingeschoben werden, und deren Herausfallen durch vorstehende Stäbchen verhindert wird. Hiernach besteht dieser Schornstein aus 15 abgesonderten, und unter jedem einzelnen befindet sich ein Gashahn in der Mitte. Dieses Abtheilen in 15 gesonderte Schornsteine verhütet die oben angeführte Ausbreitung des Gases.

Zur Regulirung der Gröfse der Flamme in den einzelnen Schornsteinen ist eine 8 Cent. lange Kupferplatte (Fig. 14) zwischen dem Metallsieb und den zur Befestigung desselben dienenden Stäben angebracht. Dieselbe kann mittelst einer Zange weiter geschoben werden und ist am vordern Ende mit einem aufwärtsstehenden Rand versehen, zur weiteren Beschränkung der Flamme.

Endlich befinden sich an jedem eisernen Träger zwei Vertiefungen bei *d*, in welche zwei Eisenstäbe, die zur Befestigung an beiden Enden umgebogen sind, liegen. An diesen Stäben ist nun durch Drähte von Eisen oder besser von Platin (da das Eisen nach und nach verbrennt) die Verbrennungsröhre befestigt. Man kann nöthigen Falls die Hitze verstärken durch Auflegen der Fig. 15 dargestellten Schornsteine von Eisen auf diese Stäbe.

5.

Beim Gebrauch von Steinkohlengas in Laboratorien tritt ein Mifsstand ein, dessen Beseitigung zwar schon viele versuchten, aber, so weit mir bekannt, ohne Erfolg. Es ist diefs die beständige Veränderung des Drucks, herbeigeführt theils an dem Gasometer der Fabrik, theils durch die Consumenten selbst, indem ja beständig Flammen gelöscht oder angezündet werden. Diese Veränderung des Drucks gestattet nicht, mittelst einer einfachen Gaslampe ein Oel- oder Sandbad auf einer gleichbleibenden Temperatur zu erhalten. Die Erfahrung, dafs durch Nachlässigkeit öfters Gashähne offen bleiben, ohne angezündete Flamme, dafs ferner bei Arbeiten an den in den Strafsen liegenden Gasleitungsröhren die Gaszufuhr plötzlich unterbrochen und augenblicklich wieder hergestellt wird, was die Veranlassung zu Explosionen geben kann; dann der oben angedeutete Uebelstand, lenkten schon vor mehreren Jahren meine Gedanken auf die Construction eines guten Regulators, deren ich auch einige zu Wege brachte, die jedoch nicht zweckmäfsig und einfach genug waren, um in der Praxis Eingang zu finden. Da jedoch das Princip derselben physikalisch richtig war, liefs ich mich nicht durch die bei der Ausführung der Construction entstehenden Hindernisse zurückschrecken, und es gelang mir endlich, einen Apparat zu construiren, der eine constant bleibende Gasflamme liefert bei verschiedenem (natürlich nicht bei zu geringem) Druck. Die Intensität der Flamme kann nach Willkür verändert werden, und das Gas ist vollkommen abgesperrt bei erloschener Flamme. Ich beschreibe hier zum besseren Verständnifs die einfachste Form eines solchen Apparats, und werde dann später auf die grofsen Vortheile, welche die Anwendung dieses Princips auf die Gasconsumtion haben kann, zurückkommen.

An einem gewöhnlichen Argand'schen Brenner (*A* Fig. 16) wird unten ein hohler Cylinder *B B* angebracht. In diesem befinden sich nun zwei massive kupferne Cylinder *C* und *D*. Diese beiden letzteren sind ihrer Länge nach durchbohrt und an ihren Berührungsflächen kugelförmig ausgebohrt. In diesem ausgebohrten Raume befindet sich eine Kugel *E*, die mit dem Stab *a a* verbunden ist und bei nicht brennender Lampe die Oeffnung *b* verschliefst, somit das Gas förmlich absperrt. Die Stange *a*, die durch die Röhre *c* geht, steht bei *n* mit einem Stäbchen *m n* in Verbindung, welches letztere bei *m* mit zwei kupfernen Stäbchen *g g* wiederum verbunden ist. Diese Stäbchen *g g* sind mittelst Charnieren an die Stäbe *e e* befestigt; letztere sind etwas gebogen, bestehen aus zwei Streifen, einem inneren von Kupfer und einem äufseren von Eisen (Compensationsstreifen), und sind bei *d* an die Röhre *c* befestigt. Werden dieselben nun erwärmt, so biegen sie sich zufolge der stärkeren linearen Ausdehnung des Kupfers im Vergleich zum Eisen nach aufsen und bewirken dadurch eine Hebung der Kugel *E*, und somit auch ein Austreten des Gases bei der Oeffnung *b*. Das Gas passirt nun die Röhren (theilweise) *c* und *p p'* zur Oeffnung des Brenners und kann daselbst angezündet werden. Durch die Hitze der Flamme werden die Stäbe *e e* noch stärker nach aufsen gebogen, somit auch die Kugel *E* mehr gehoben und dadurch eine stärkere Gaszufuhr veranlafst, die jedoch bald wieder vermindert wird; indem dann die Kugel *E* die Oeffnung bei *c* mehr oder weniger verringert, dadurch weniger Gas eintreten läfst und die frühere Intensität der Flamme wieder herstellt. Wird der auf das Gas wirkende Druck vermehrt, so wird die Flamme zwar einen Augenblick stärker, demzufolge aber die Kugel mehr gehoben und dadurch die Gaszufuhr wieder vermindert.

Dieser Apparat liefert uns nun eine constante Flamme von bestimmter Intensität; folgende, noch näher zu beschreibende Abänderung des Apparates setzt uns dagegen in Stand, die Intensität der Flamme willkürlich zu verstärken oder zu verringern. Mit der Schraube *r r*, auf dieselbe Weise wie bei der Dochtbewegung des Sinumbrabrenners eingerichtet (vergl. Knapp's chemische Technologie, Bd. I, S. 117), kann man den oberen Cylinder *C* heben oder senken. Die Bewegung der Kugel bleibt dann ganz dieselbe, nur verschliefst sie dann früher oder später, je nach der Stellung des Cylinders *C*, die Oeffnung desselben, was dann eine mehr oder weniger intensivere Flamme zur Folge hat. Wird nun durch irgend eine Ursache die Flamme ausgelöscht, so verschliefst die Kugel *E* wieder die Oeffnung *b* und hebt dadurch alle Gaszufuhr auf. Die dadurch entstehende Unannehmlichkeit, nämlich die nöthige Erwärmung der Stäbe vor dem Anzünden der Lampe, vermeidet man, indem man den unteren Cylinder *D* auch verschiebbar macht. Er wird zu dem Zweck mit den Griffen *s s* verbunden, mit deren Hülfe man ihn verschieben kann. Durch diefs Herunterschieben kann nun Gas bei *b* austreten, und man ist dadurch in Stand gesetzt, die Lampe anzuzünden. Sobald nun die Stäbe *e e* genug erhitzt sind und die Kugel *E* gehoben haben, was nach Verlauf einiger Secunden eintritt, läfst man die Handhaben *s* los, und der Cylinder *D* wird mittelst der Spiralfeder *u* wieder nach dem Rand *t t* zurückgedrängt. Diese Spiralfeder trägt noch aufserdem zum besseren Verschlufs der Oeffnung *b* mittelst der Kugel *E* bei und beugt einer möglichen Krümmung des Stabes *a* vor. Durch das Lampenglas *N N* werden die Stäbe *e e* vor Luftzug geschützt.

Eine auf diese Art construirte Lampe habe ich nun seit einem Jahre in Gebrauch, und ich kann die Versicherung geben, dafs durch die grofse Empfindlichkeit der Stäbe *e e*

die Gasflamme bei einem plötzlich sich vermehrenden Druck nach 2 bis 3 Secunden ihre vorherige Intensität wieder besitzt.

Ich habe hier nur das Princip eines solchen constanten Gasbrenners beschrieben, an der Form desselben lassen sich verschiedene Abänderungen vornehmen. Auf ähnliche Weise will ich nun das Princip der Construction eines Regulators, für mehrere Gasbrenner bestimmt, andeuten. Zum besseren Verständnifs sind an Fig. 16 durch punktirte Linien die nöthigen Abänderungen angedeutet. Die Hauptleitungsröhre *M M* wird bei *x x* durch eine Scheidewand geschlossen; das Gas wird dadurch gezwungen, durch die Oeffnung *b*, an der Kugel *E* vorbei in die Röhre *o* zu treten und nach Regulirung des Stroms durch die Röhre *z z* in die Hauptleitung zurückzukehren. Zum Anzünden der Regulatorlampe könnte man, da die oben beschriebene Spiralfedervorrichtung hier nicht zweckmäfsig ist, aus der Hauptleitung mittelst der mit einem Hahn *w* versehenen Röhre *v v* eine Verbindung mit der Röhre *p'* herstellen, nach dem Verschliefsen derselben bei *y*. Man öffnete also den Hahn *w*, zündete die Lampe an und bewirkte so die Oeffnung der Hauptleitung. Nach dem Schliefsen des Hahns *w* wird nun die Lampe durch das Gas gespeist, welches die Oeffnung *b* und die Röhre *p* passirt.

Es ist klar, dafs das Oeffnen und Schliefsen der Hähne, die nach dem Regulator in der Leitung angebracht sind, auf die den Regulator in Bewegung setzende Lampe zurückwirkt, diese somit alle anderen gleichzeitig regulirt.

Schliefslich wiederhole ich, dafs diefs nur das Princip der Construction ist, dafs natürlich alle Dimensionen geändert werden müssen, sobald man mit grofsen Hauptleitungen zu thun hat.

In Folge der Ausdehnung des Stabes *a* könnte z. B. die Bewegung der Kugel *E* nicht genügend seyn; durch Anbringung eines Parallelogramms zwischen *m* und *n* könnte man

diese Bewegung vergröfsern. Bei sehr weiten Gasleitungsröhren könnte man die Kugel *E* durch einen Schieber, nach dem erwähnten Princip construirt, ersetzen. Jeder Mechaniker wird je nach Umständen die eine oder andere Einrichtung nach diesem Princip wählen.

Ich erlaube mir, auf die Vortheile aufmerksam zu machen, welche sich bei Anwendung dieses Regulators für bedeutende Gasconsumenten ergeben.

Allgemein besteht bei Unkundigen die Idee, durch weiteres Oeffnen der Hähne die Intensität des Lichtes vermehren zu können. Diefs ist jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze wahr; denn sobald mehr Gas ausströmt, als bei der Einrichtung vom Brenner und vom Zugglase vollständig verbrennen kann, wird die Lichtintensität beeinträchtigt; statt eines hellen weifsen Lichts hat man dann ein trübes rothes. Bei Unkundigen brennt die Flamme fast immer über das Zugglas hinaus, und ich glaube, den Gasverlust nicht zu hoch geschätzt, behaupten zu können, dafs ein Viertel des consumirten Gases rein verloren geht. Namentlich ist diefs in Fabriken der Fall, wo jeder einzelne Arbeiter seinen Gashahn selbst besorgt, und, da er das schlechte Sehen nicht seinen Augen, sondern dem Lichte zuschreibt, die Flamme so hoch als möglich brennen läfst. Um diesem Gasverlust vorzubeugen, empfahl ich den Fabrikanten schon vor langer Zeit und mit dem besten Erfolg den Gebrauch eines auf der Hauptleitung angebrachten Manometers, den sie dann mittelst eines Haupthahnes immer auf der bestimmten Höhe erhalten sollten. Da nun der Druck des Gases sowohl aufserhalb als innerhalb des Compteurs sich ändert, durch das Auslöschen der Lichter z. B., so war jemand nöthig, den Haupthahn zu reguliren. Diese Function versieht jetzt mein Regulator. Der Hahn einer jeder einzelnen Lampe dient also jetzt nur noch

zum Oeffnen und Schliefsen, aber, wie sich von selbst versteht, nicht mehr zur Regulirung des Gasstroms.

Ich schliefse diese Mittheilungen über Gaslampen und Gasverbrauch mit einer Bemerkung über die Gasmesser, Gasuhren (Compteurs). So sinnreich auch die sogenannten nassen Gasmesser construirt sind (über die trocknen Gasmesser habe ich nicht nöthig zu sprechen, da sie die Erfahrung ganz mit Recht verworfen hat), so weifs doch jeder aufmerksame Gasconsument, der nach verbrauchten Cubikfufsen bezahlt, und besser noch der Gasfabrikant, dafs diese nassen Gasmesser weit entfernt sind, das richtige Mafs des durchgeströmten Gases anzugeben, da bei denselben weder Temperatur noch Druck berücksichtigt wird; auch verursacht das Gefrieren des Wassers im Winter, sowie das Verdampfen desselben Störungen. Durch das Verdampfen verliert der Gasmesser eine gewisse Quantität Wasser und wird dadurch fehlerhaft. Unehrliche Consumenten zapfen zu ihrem Vortheil etwas Wasser ab.

Zur Construction eines neuen Gasmessers nach einem andern Princip fehlen mir Zeit und Gelegenheit; ich theile jedoch meine Ideen darüber mit und hoffe, dafs ein tüchtiger Mechaniker sich der Sache annehme.

Das wahre, richtige Volum des verbrauchten Gases ist bestimmbar: 1) aus dem Durchmesser der Oeffnung der Hauptleitung; 2) aus dem auf das Gas stattfindenden Druck; 3) aus der Temperatur und 4) aus der Zeit, aus der Dauer des Gasstroms. Die Ablesung dieser vier Data mufs auf eine einfache Weise geschehen können.

1) Durch den von mir oben beschriebenen Regulator kennt man jeden Augenblick die Oeffnung der Hauptleitung durch die Bewegung des Stabes *a* (Fig. 16), die man auf eine beliebige Weise fortpflanzen kann.

2) Die Veränderung des stattfindenden Drucks kann man ebenfalls durch eine Bewegung bemerkbar machen; man bringt auf der Hauptleitung ein Manometer an, auf dessen Quecksilberspiegel ein Schwimmer angebracht ist, oder auch auf die Weise, wie bei dem Aneroïdbarometer.

3) Der Gang der Temperatur läfst sich auf dieselbe Weise graphisch darstellen, entweder durch einen Schwimmer auf dem Quecksilber des Thermometers, oder durch sogenannte Compensationsstreifen.

Durch Combination dieser drei Bewegungen mittelst Hebel könnte man die aus denselben Resultirende, natürlich im Verhältnifs des Einflusses, welchen bei der Bestimmung des Rauminhalts des verbrauchten Gases jede einzelne Bewegung ausübt, erhalten.

Auf eine einzige Bewegung haben wir also alles zurückgebracht, die einem Stift mitzutheilen wäre, der auf einem Streifen Papier gleitet, welches durch ein Uhrwerk fortbewegt wird und eine Eintheilung in Tage, Stunden u. s. w. besitzt. Auf diese Weise hätte man eine graphische Darstellung des Gasverbrauchs. Bequem läfst sich zwar nicht aus dieser graphischen Darstellung der Gasverbrauch während der Dauer eines Monats ablesen; doch ist diefs leicht zu beseitigen durch folgende Vorrichtung. Statt des Papierstreifens ist ein solcher von sehr gleichmäfsig ausgewalztem Zinnbleche angebracht, ebenso ist der Stift durch ein schneidendes Werkzeug ersetzt, das dann von diesem Zinnblech einen gekrümmten Streifen abschneidet, aus dessen Gewicht das Volum oder auch Gewicht des verbrauchten Gases berechnet werden kann.

Man könnte auch die früher erwähnte Resultirende der drei Bewegungen auf eine andere Art zur Construction eines Gasmessers verwenden. Man liefse dann diese Resultirende, mit dem Pendel einer Uhr in Verbindung gebracht, die Verlängerung oder Verkürzung desselben bewirken. Die Uhr

stünde natürlich still während der Zeit, in welcher kein Gas verbraucht wird. Auf diese Weise hat man die einfachste Angabe der vier nöthigen Data.

Was ich über Gasuhren gesagt habe, sind nur Ideen, was ich nochmals wiederhole; die practische Ausführung derselben stöfst vielleicht auf Schwierigkeiten. Weder Zeit noch Gelegenheit gestatten mir, die Versuche darüber fortzusetzen. Ich betrachte sie nur als Samen, der, auf einen guten Boden gebracht, Früchte tragen wird.

Ein Beitrag zur Würdigung der Williamson'schen Alkohol- und Aethertheorie;

von Dr. *Francis Wrightson.*

Den bisherigen Ansichten über die chemische Constitution des Aethers und Alkohols gegenüber hat Williamson *), gestützt auf mehrere neue, höchst interessante Beobachtungen, die Hypothese aufgestellt, dafs der Alkohol und der Aether die Constitution des Wassers besitzen. Derselbe schliefst sich hierbei der früher von Berzelius gehegten Ansicht an, dafs das Wasser aus ein Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff bestehe, weicht aber darin wesentlich von der Berzelius'schen Betrachtungsweise ab, dafs er die beiden Wasserstoffatome des Wassers nicht als unzertrennlich, einem Aequivalent Wasserstoff gleich, setzt, sondern annimmt, dafs jedes selbstständig für sich und von dem andern Wasserstoffatom unabhängig im Wasser existire, in der Weise, dafs eins

*) Diese Annalen LXXVII, 37; LXXXI, 73; Quarterly Journal of the Chemical Society, IV, 106 und 229.

derselben (auch beide) durch die Atome anderer einfacher oder zusammengesetzter Elemente substituirt werden könne. Williamson ist durch diese Annahme gezwungen, auch die Atomgewichte derjenigen Elemente, welche 1 Atom Wasserstoff sollen ersetzen können, nämlich nicht blofs die der Metalle, sondern auch die der organischen sog. Aetherradicale zu halbiren, wie diefs schon früher von Laurent und Gerhardt geschehen ist.

Demgemäfs betrachtet Williamson das Aethyloxydhydrat als Wasser ($= \left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\} O$), worin ein Atom Wasserstoff (h) durch ein Atom Aethyl (C_2h_5) vertreten ist, nämlich der rationellen Formel : $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\} O$ entsprechend, und das Aethyloxyd als Wasser, in welchem beide Wasserstoffatome gegen zwei Atome Aethyl ausgetauscht sind, $= \left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\} O$; ferner das Aethyloxyd - Kali $= \left.\begin{matrix}C_2h_5\\k\end{matrix}\right\} O$ u. s. w.

Williamson ist sogar noch einen Schritt weiter gegangen, und führt auch die Essigsäure, wie überhaupt die meisten Sauerstoffsäuren, auf das Wasser zurück. Das Essigsäurehydrat ist nach ihm Wasser, worin das eine Wasserstoffatom durch die Atomgruppe C_2h_3O, welche er Othyl nennt, ersetzt ist, nämlich $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\} O$.

Ich unterlasse es, auf die Argumente hier näher einzugehen, durch welche Williamson seine Hypothese zu begründen gesucht hat, und will nur im Allgemeinen bemerken, dafs keine der Thatsachen, welche derselbe zu ihren Gunsten anführt, mit unsern bisherigen Ansichten im Widerspruch steht, noch auch schwieriger zu erklären ist, wenn man den Aether als Aethyloxyd $= C_4H_5O$, den Alkohol als Aethyloxydhydrat $= C_4H_5O \,.\, HO$, und die Essigsäure als Acetylsäurehydrat

$= HO . C_4H_3O_3$ oder $HO . (C_2H_3)^\frown C_2, O_3$ betrachtet. Wenn man dagegen Williamson's Säuretheorie in ihren Consequenzen weiter verfolgt, so erblickt man alsbald eine Menge von Klippen vor sich, über welche sie ohne zu scheitern nicht hinaus kann. Ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dafs diese letztere der streng wissenschaftlichen Begründung durchaus entbehrt.

Gleichwohl scheint mir die von Williamson aufs Neue angeregte Frage: ob im Wasser zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden enthalten sind, einer weiteren Prüfung nicht unwerth. Wäre diese Annahme richtig, so würde man allerdings auch den dem Wasserstoff homologen und analogen organischen Radicalen ein halb so grofses Atomgewicht beilegen müssen, als diefs früher geschehen ist, ohne dafs man jedoch defshalb auch die Atomgewichte der Metalle zu halbiren brauchte. Das Aethyloxydhydrat könnte man, wenn man nicht die Williamson'sche Hypothese annehmen will, nach der Formel $(C_2h_5)_2O$, h_2O, das Aethyloxyd-Kali als $(C_2h_5)_2O$, KO betrachten.

Das Radical der Essigsäure, in dem wir uns jetzt C_2H_3 mit C_2 gepaart denken, würde dann ebenfalls *zwei* Atome Methyl $= 2\ (C\ h_3)$ enthalten, so dafs dem Essigsäurehydrat die rationelle Formel $h_2O\ .\ (C\ h_3)_2{}^\frown C_2,\ O_3$ zukäme. Wäre nun, wie Williamson vom Methyl-Aether (nach ihm $\left.\begin{matrix}C\ h_3\\C\ h_3\end{matrix}\right\}O$) annimmt, das eine Atom Methyl durch ein Atom Aethyl oder ein anderes homologes Radical substituirbar, so würde voraussichtlich auch eine Essigsäure existiren, in deren Radical das eine der beiden Methylatome, z. B. durch Aethyl oder Amyl, ersetzbar ist, nämlich $HO\ .\ \left.\begin{matrix}C\ h_3\\C_2h_5\end{matrix}\right\}{}^\frown C_2,\ O_3$, $HO\ .\ \left.\begin{matrix}C\ h_3\\C_5h_{11}\end{matrix}\right\}{}^\frown C_2,\ O_3$ u. s. w.

Wenn es gelänge, Säuren von solcher Zusammensetzung hervorzubringen, so würde hierdurch offenbar ein schlagender Beweis geliefert seyn für die obige Ansicht, daſs zwei von einander unabhängige Atome Wasserstoff und analoger organischer Radicale in dem Wasser, dem Alkohol und Aether vorhanden sind. Um hierüber Gewiſsheit zu erhalten, habe ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Professor Kolbe die nachfolgenden Versuche angestellt.

Die von Frankland und Kolbe gemachte Beobachtung, daſs die Cyanüre des Methyls, Aethyls und Amyls durch Kochen mit kaustischer Kalilauge sich in Ammoniak und Essigsäure, resp. Propionsäure und Capronsäure verwandeln, berechtigt zu der Erwartung, daſs, wenn der Essigsäure analoge Säuren der eben bezeichneten Art existiren, solche dadurch entstehen werden, daſs man Gemenge jener Cyanüre mit Kalilauge zersetzt, und daſs demnach eine Säure von der Zusammensetzung $HO . \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} {}^\frown C_2, O_3$ ($= HO . (C_7H_8)^\frown C_2, O_3$) gebildet werde, wenn man ein Aequivalent Cyanäthyl, mit einem Aequivalent Cyanamyl gemengt, auf obige Weise behandelt.

$$(C_2h_5)Cn + (C_5h_{11})Cn + KO.h_2O + 2h_2O = KO . \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} C_2, O_3 + 2h_3n.$$

Diese Bildungsweise einer solchen Säure würde der von Williamson beobachteten Entstehung von dem sog. Amyläthylat : $\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} O$ (Aethyloxyd-Amyloxyd : $C_4H_5O . C_{10}H_{11}O$) — durch Destillation von Schwefelsäure mit einem Gemenge von Aethyloxydhydrat und Amyloxydhydrat — ganz analog seyn.

Wenn auch nicht anzunehmen ist, daſs durch Behandeln äquivalenter Mengen von Cyanäthyl und Cyanamyl mit Kalilauge die vermuthete neue Säure ausschlieſslich entsteht, so darf man doch, *von obigem Standpunkte aus*, erwarten, daſs dieselbe neben der Propionsäure und Capronsäure in deutlich nachweisbarer Quantität auftritt.

Ich habe zu diesem Zwecke über ½ Pfund reines Cyanäthyl (durch Destillation von Cyankalium mit schwefelweinsaurem Kali und darauf folgende sorgfältige Reinigung des Destillats dargestellt) und eine entsprechende Quantität Cyanamyl mit alkoholischer Kalilauge in einem Kolben gekocht, der mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden war, so dafs die in letzterem condensirten flüchtigen Verbindungen beständig wieder zurückflossen. Die nach beendeter Zersetzung erhaltene Salzlösung wurde unter Zusatz von Wasser anhaltend gekocht und zuletzt zur Trockne verdampft, die Salzmasse wieder in wenig Wasser gelöst und nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt, während das Gefäfs durch Wasser von 0° abgekühlt blieb. Es schied sich hierbei eine, stark nach Capronsäure riechende, ölige Schicht auf der Oberfläche der sauren Flüssigkeit ab, welche mit der Pipette abgehoben, darauf wiederholt mit Wasser geschüttelt und dann über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Jene Waschwasser wurden der von dem auskrystallisirten schwefelsauren Kali getrennten Flüssigkeit, von der die ölige Schicht abgenommen war, hinzugefügt, und diese in einer Retorte so lange destillirt, bis keine flüchtige Säure mehr überging. Das Destillat wurde dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Salzlösung zur Trockne verdampft und aus einer tubulirten Retorte mit vorsichtig zugesetzter starker Schwefelsäure destillirt. Das Destillat war mit Wasser leicht mischbar. Durch Schütteln mit trockenem Bleisuperoxyd wurde ein wenig beigemengte schweflige Säure entfernt.

Von der so gereinigten Säure waren 88 Gewichtstheile erforderlich, um 40 Gewichtstheile trockenes kohlensaures Natron zu neutralisiren. Wäre sie reine Propionsäure gewesen, so würden davon 84 Gewichtstheile genügt haben. Sie enthielt daher eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge

einer andern Säure von höherem Atomgewicht beigemengt, deren Anwesenheit sich durch den Geruch als Capronsäure leicht zu erkennen gab.

Um jedoch genau zu prüfen, ob dieses Säuregemisch aufser Capronsäure noch eine andere, zwischen dieser und der Propionsäure liegende Säure, nämlich die gesuchte Verbindung $C_8H_8O_4$ beigemengt enthalte, habe ich den gröfsten Theil derselben der fractionirten Destillation unterworfen. Sie begann bei 105° zu sieden, während einige Gramme ein wenig wasserhaltiger Säure übergingen. Die Siedetemperatur stieg dann rasch auf 140° C., und erst zuletzt langsam bis auf 152°. Das zwischen 140° und 150° übergegangene Destillat betrug etwa drei Unzen, und machte ohngefähr ⅘ der ganzen Säuremenge aus. Es war fast reine Propionsäure, wie sich aus folgender Barytbestimmung des Barytsalzes ergiebt.

0,1222 Grm. des durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigten und darauf bei 100° C. getrockneten Salzes lieferten 0,0994 Grm. BaO . SO_3, einem Procentgehalt von 53,3 BaO (berechnet 53,8) entsprechend.

Was über 152° überging (zwischen 152° und 180° C.), betrug so wenig, dafs es mir nicht gelang, durch fractionirte Destillation ein Product von constantem Siedepunkt daraus zu gewinnen. Der gröfste, zuerst übergehende Theil war ziemlich reine Capronsäure.

Die nach Capronsäure riechende, mit Wasser nicht mischbare, ölige Flüssigkeit, welche, wie oben erwähnt, nach wiederholtem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium getrocknet und darauf rectificirt war, wurde ebenfalls der fractionirten Destillation unterworfen. Sie begann bei 130° zu sieden, wobei noch eine kleine Quantität wasserhaltiger Propionsäure überging. Der Siedepunkt stieg dann langsam und gleichmäfsig auf 196° bis 198° C., bei welcher Temperatur er lange Zeit constant blieb, und etwa die Hälfte der Säure als reine

Capronsäure überging. Erst gegen Ende der Destillation stieg die Siedetemperatur noch um circa 70°, wobei die geringe Menge der siedenden Flüssigkeit sich zu schwärzen begann. — Das zwischen 130° und 196° C. übergegangene Destillat wurde abermals rectificirt, derjenige Theil, welcher zwischen 135° und 175° C. abdestillirte, gesondert aufgefangen, und diese Operation noch mehrmals wiederholt, indem immer nur die zwischen den bezeichneten, jedesmal enger gezogenen Temperaturgrenzen übergehende Säure besonders gesammelt wurde. Das nach der vierten Rectification zwischen 165° und 172° C. überdestillirte Product (etwa 7 bis 8 Grm.) zeigte immer noch keine constante Siedetemperatur, wie überhaupt eine solche mit keinem Theil der zwischen 130° und 196° übergegangenen Säure erhalten werden konnte.

Von der gesuchten Säure : $C_9H_9O_4$ darf man voraussetzen, dafs wenn sie überhaupt existirt, ihre Siedetemperatur zwischen der der Buttersäure und Valeriansäure, also ungefähr bei 166° C. liege. Ich habe defshalb jenes zwischen 165° und 172° C. erhaltene Product, obgleich das fortwährende und gleichmäfsige Steigen seines Kochpunktes hinlänglich bewies, dafs ich ein Säuregemenge in Händen hatte, noch weiter untersucht. — 0,1568 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,3166 Grm. Kohlensäure, entsprechend einem Procentgehalt von 55,06 Kohlenstoff. Die nach der Formel $C_9H_9O_4$ zusammengesetzte Säure, oder ein Gemenge gleicher Aequivalente Propionsäure und Capronsäure, verlangt 56,8 pC. Kohlenstoff. Um mich zu vergewissern, dafs die analysirte Substanz wirklich ein blofses Gemenge sey, habe ich einen Theil jenes Products mit Wasser geschüttelt, welches, wie zu erwarten stand, eine nicht unbeträchtliche Menge daraus aufnahm. Die von der ungelöst gebliebenen öligen Säure getrennte wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die Salzlösung zur Krystallisation gebracht.

Die Krystalle, unter dem Mikroscop betrachtet, waren prismatische Säulen, mit langen feinen Nadeln eines andern Salzes (capronsaurer Baryt) untermengt.

0,1189 Grm. dieses bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,0925 Grm. schwefelsauren Baryt, 51,1 pC. Baryt entsprechend. Die Zusammensetzung des propionsauren Baryts erfordert 53,9 pC. Baryt. Das Barytsalz der Säure $C_8H_8O_4$ würde 47,7 pC. Baryt haben ergeben müssen.

Auch den andern, von Wasser nicht gelösten Theil des obigen Säuregemisches habe ich mit Barytwasser neutralisirt und das Barytsalz zur Krystallisation verdunstet. Die fettig anzufühlenden, nadelförmigen Krystalle erwiesen sich als ziemlich reiner capronsaurer Baryt. 0,1444 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,0902 Grm. $BaO . SO_3$, 41,1 pC. BaO entsprechend. Die Formel $BaO . C_{12}H_{11}O_3 + HO$ verlangt 39,7 pC. BaO.

Jene Versuche scheinen mir unzweifelhaft zu beweisen, dafs bei der Zerlegung der gemischten Cyanüre von Aethyl und Amyl durch Kali nur ein Gemenge von Propionsäure und Capronsäure, keineswegs aber zugleich noch eine dritte Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ entsteht.

Es schien mir wichtig, noch einen anderen Weg einzuschlagen, auf dem möglicher Weise die gesuchte Säure gebildet werden könnte. Wenn nämlich etwa Cyanäthyl und Cyanamyl sich chemisch mit einander vereinigen, so liegt die Vermuthung nahe, dafs eine solche Verbindung, wenn sie der Einwirkung von Kalilauge unterliegt, leichter als ein blofses Gemenge beider zur Bildung der Säure $C_8H_8O_4$ Veranlassung geben möchte. Es ist denkbar, dafs eine solche Verbindung von Cyanäthyl mit Cyanamyl entsteht, wenn man ein inniges Gemenge gleicher Aequivalentgewichte von trockenem schwefelweinsaurem und amyloxyd-schwefelsaurem Kali mit Cyankalium destillirt.

Ich habe diesen Versuch mit grofsen Quantitäten der genannten Salzgemenge ausgeführt, allein nur eine blofse Mischung von Cyanäthyl und Cyanamyl erhalten, und, wie demnach zu erwarten stand, aus dieser auch nur Propionsäure und Capronsäure.

Ich glaube nicht zu weit zu gehen, indem ich die Behauptung ausspreche, dafs, wenn eine Säure von der Zusammensetzung : $C_9H_9O_4$, nämlich HO . $\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\}{}^\frown C_2, O_3$ überhaupt existirt, sie unter den obigen Verhältnissen sich gebildet haben würde, und indem ich daraus weiter den Schlufs ziehe, dafs die in den Radicalen der fetten Säuren als sog. Paarlinge auftretenden Aetherradicale nicht aus zwei Atomen, sondern aus *einem* untheilbaren Atomcomplex bestehen. Von dieser Seite her erhält demnach auch die Annahme, dafs im Wasser zwei gesonderte Wasserstoffatome existiren, keine Unterstützung.

Bei Gelegenheit obiger Versuche habe ich noch folgende, bis jetzt nicht beschriebene Verbindungen dargestellt und analysirt.

Propionsaure Kalkerde, durch Neutralisiren einer wässerigen Auflösung der Propionsäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk erhalten, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit in sehr schönen langen Prismen, welche sich büschelförmig zu Gruppen vereinigen. Es erhält sich an der Luft unverändert, und auch über Schwefelsäure getrocknet, hält es noch 1 Atom Krystallwasser zurück, welches erst bei 100° C. fortgeht. 0,4394 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren im Wasserbade 0,039 Grm. = 8,8 pC. HO, genau so viel, als die Formel : CaO . $C_6H_5O_3$ + HO verlangt. 0,3854 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,2098 Grm. CaO . CO_2 = 30,4 pC. CaO. In CaO . $C_6H_5O_3$ sind 30,4 pC. CaO enthalten.

Propionsaures Kupferoxyd, auf dieselbe Weise gewonnen, stellt sehr regelmäfsige grüne Octaëder dar, zuweilen mit Würfelflächen. Es ist im Wasser ziemlich löslich und bei freiwilligem Verdunsten leicht krystallisirt zu erhalten. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle enthalten noch ein Atom Wasser, welches sie erst bei 100° verlieren. 0,3951 Grm. gaben im Wasserbad 0,0229 Grm. Wasser ab, 7,52 pC. HO entsprechend. Die Formel $CuO \,.\, C_6H_5O_3 + HO$ verlangt 7,9 pC. HO. 0,2218 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0798 Grm. Kupferoxyd = 37,68 pC. CuO (berechnet 37,9 pC. CuO).

Propionsaure Baryterde, welche beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in schönen, grofsen und sehr regelmäfsigen prismatischen Säulen krystallisirt, enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch ein Atom erst bei 100° fortgehendes Wasser. 0,2432 Grm. verloren nämlich 0,0146 = 5,97 pC. Wasser. Die Formel $BaO \,.\, C_6H_5O_3 + HO$ erfordert 5,97 pC. HO.

Propionsaures Amyloxyd : $C_{10}H_{11}O \,.\, C_6H_5O_3$ erhielt ich durch Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Amyloxyd-Kali und propionsaurem Kali. Es ist eine klare, wasserhelle, angenehm wie Ananas riechende Flüssigkeit, wenig in Wasser, aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Es siedet bei ungefähr 155° C. Von dem über Chlorcalcium getrockneten und darauf rectificirten Aether gaben 0,1809 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt 0,4344 Grm. CO_2 und 0,1848 Grm. HO :

		berechnet	gefunden
C_{16}	96	66,6	65,5
H_{16}	16	11,1	11,3
O_4	32	22.3	23.2
	144	100,0	100,0.

Capronsaure Magnesia krystallisirt in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Auch dieses Salz scheint nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 1 Atom Wasser zu enthalten. 0,1808 Grm. lieferten nämlich 0,083 Grm. schwefelsaure Magnesia, einem Procentgehalt von 15,3 MgO entsprechend. Die Formel : MgO . $C_{12}H_{11}O_3$ + HO verlangt 15,1 pC. Magnesia.

Kritische Bemerkungen zu Williamson's Wasser-, Aether- und Säure-Theorie;

von *H. Kolbe.*

(Vorgetragen vor der naturforschenden Gesellschaft zu Marburg.)

Die unlängst von Williamson *) aufgestellte Hypothese über die Constitution des Wassers, der Alkohole, Aether und Säuren hat, wie die neueren sehr verdienstvollen Arbeiten von Gerhardt, Chancel, Chiozza u. A. beweisen, schnell Anhänger gewonnen, und, wie es scheint, überall großes Aufsehen erregt, da sie eine Menge von Erscheinungen auf einfache und ansprechende Weise interpretirt und zugleich die heterogensten Verbindungen unter einen Gesichtspunkt zu vereinigen strebt.

Bei der Aufstellung einer neuen Hypothese ist vor Allem nachzuweisen, einmal dafs die Thatsachen, worauf sie basirt, mit den herrschenden Ansichten entweder überhaupt nicht, oder minder gut zu vereinigen sind, und ferner, dafs die neue Hypothese auch in ihren Consequenzen sich bewährt. —

---

*) Diese Annalen LXXVII, 37; LXXXI, 73; Quarterly Journal of the Chemical Society, IV, 106 und 229.

Weder das Eine noch das Andere ist von Williamson geschehen. Auch ist bis jetzt jene Hypothese überhaupt noch von keinem anderen Standpunkte aus, als dem ihrer Anhänger, beleuchtet worden. — Ich will mich dieser Aufgabe unterziehen.

Williamson gründet bekanntlich seine Ansicht über die Constitution des Alkohols und Aethers, die sich in den Formeln $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}O$ (Alkohol) und $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O$ (Aether) ausspricht, zunächst auf eine von ihm entdeckte neue Bildungsweise des letzteren, nämlich auf die Entstehung desselben aus Aethyloxyd-Kali und Jodäthyl, mit Rücksicht auf die Bildung eines neuen Aethers (Aethyloxyd-Methyloxyd), nach ihm $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C\ h_3\end{matrix}\right\}O$, der in ähnlicher Weise aus der Zersetzung von Aethyloxyd-Kali mit Jodmethyl resultirt. Er erblickt hierin einen so schlagenden Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht, dafs er die Bemerkung, es könne obige Bildungsweise des Aethers auch nach der alten Aether-Theorie erklärt werden (wonach aus Aethyloxyd-Kali und Jodäthyl zwei Atome Aethyloxyd und Jodkalium entstehen), mit der Aeufserung begleitet, die Unzulässigkeit dieser Erklärung erhelle bei einigem Nachdenken von selbst.

Die bisherige Aethertheorie ist jedoch so lange ein Hauptpfeiler der theoretischen organischen Chemie gewesen, dafs sie eine gründlichere Widerlegung verdient, als ihr durch diese kurze Abfertigung zu Theil geworden ist.

Wenn man, wie es hier von Williamson geschehen ist, die Bildungsweise eines Körpers allein für ausreichend halten wollte, um daraus seine chemische Constitution zu erkennen, so würde man in manchen Fällen zu höchst sonderbaren Schlufsfolgerungen gelangen. Williamson's Argumentation, auf die Zersetzung angewandt, welche Schwefel-

wasserstoff durch schweflige Säure erleidet ($2\,HS + SO_2 = 2\,HO + 3\,S$), würde zu der Ansicht führen können, dafs das hierbei freiwerdende Schwefelmolekul aus drei Atomen Schwefel bestehe, oder dafs dieser Schwefel eine Verbindung $= S_2 . S$ sey. Gleich wie jener eine Bestätigung seiner Aetherhypothese in der Beobachtung findet, dafs Aethyloxyd-Kali und Jodmethyl nicht ein Gemenge von Aethyloxyd und Methyloxyd, sondern seine Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C\,h_3\end{matrix}\right\}O$ erzeugen, so liefse sich auch dem bekannten Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen selenige Säure, die eben so wenig ein Gemenge von Schwefel und Selen, sondern Schwefelselen : S_2Se geben, ein Argument für die eben ausgesprochene Ansicht entlehnen, dafs das Atomgewicht jenes Schwefels dreimal so hoch sey, als gewöhnlich angenommen wird.

„Es ist klar", sagt Williamson, „dafs wenn der Alkohol Aether und Wasser bereits *enthielte*, und der Kohlenwasserstoff (Aethyl) in dem ersten Versuche (Zersetzung von Aethyloxyd-Kali mit Jodäthyl) durch Ersetzung des Wasserstoffs jenes Wassers ein zweites Atom Aether bildete, wir in dem zweiten Versuche (Zersetzung von Aethyloxyd-Kali mit Jodmethyl), in welchem der Procefs derselbe ist, zwei Aether erhalten haben sollten; wohingegen, wenn die Bildung des Aethers aus Alkohol durch Synthesis erfolgt, indem ein neues Aequivalent Kohlenwasserstoff (Methyl) zu dem im Alkohol bereits enthaltenen hinzutritt, wir den neuen intermediären Alkohol erhalten müssen $\left(\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C\,h_3\end{matrix}\right\}O\right)$, den ich bekommen habe".

Dafs dieser Körper auch als eine Verbindung von Aethyloxyd mit Methyloxyd $= C_4H_5O . C_2H_3O$ angesehen werden kann, läfst Williamson unberücksichtigt. Wahrscheinlich ist es aber diese Vorstellung, von der er sagt, dafs ihre

Unzulässigkeit durch einiges Nachdenken erhelle. Ich vermuthe nämlich, dafs Williamson das Aethyloxyd und Methyloxyd überhaupt nicht für fähig hält, sich zu einer festen chemischen Verbindung zu vereinigen, und zwar aus dem Grunde nicht, weil sie hinsichtlich ihres chemischen Characters einander so nahe stehen. Dieses Vorurtheil läfst sich jedoch durch Analogieen aus der unorganischen Chemie leicht entkräften. Niemand hat bis jetzt Anstofs genommen, chemische Verbindungen zwischen Selen und Schwefel S_2Se, Chlor und Jod, JCl und JCl_3, die einander eben so nahe verwandt sind, als Methyloxyd und Aethyloxyd, gelten zu lassen. Warum sollte die Annahme der Verbindung $C_4H_5O \cdot C_2H_3O$ minder zulässig seyn?

Dasselbe gilt von den Verbindungen, welche Chancel durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd-Kali mit kohlensaurem Aethyloxyd-Kali, und von oxalsaurem Methyloxyd-Kali mit schwefelweinsaurem Kali erhalten hat, nämlich den Doppelverbindungen: $C_4H_5O \cdot CO_2 + C_2H_3O \cdot CO_2$ und $C_4H_5O \cdot C_2O_3 + C_2H_3O \cdot C_2O_3$, welche sich den vielen bekannten Doppelsalzen der unorganischen Chemie zur Seite stellen lassen.

Ich will hier ausdrücklich bemerken, dafs ich durch diese Erörterungen keineswegs beabsichtige, die Williamson'sche Hypothese über die Constitution der Alkohole und Aether zu widerlegen (wogegen ich glaube, die Unhaltbarkeit seiner Säuretheorie mit Thatsachen begründen zu können); ich will damit zunächst nur zeigen, dafs Williamson seinerseits durch die von ihm hervorgehobenen Thatsachen eben so wenig einen Beweis, weder für die Richtigkeit seiner Ansichten, noch für die Unzulässigkeit der bisherigen Alkohol- und Aether-Theorie geliefert hat. Auch die später von ihm gemachte Beobachtung, dafs eine Mischung äquivalenter Mengen von Amyloxydhydrat und Aethyloxydhydrat mit Schwefelsäure das sogenannte Amyl-Aethylat liefert, enthält kein

Argument für die eine oder andere Ansicht, indem die alte Aethertheorie die hierbei erfolgende Bildung des Körpers $C_{10}H_{11}O . C_4H_5O$ eben so genügend erklärt.

Williamson hat seine Ideen zu einer scheinbar sehr einfachen Erklärung des Aetherbildungsprocesses benutzt. Aus Alkohol und Schwefelsäure bildet sich zunächst Wasser und Schwefelweinsäure, welche letztere sich nach ihm mit Alkohol weiter zu Aether und Schwefelsäure umsetzt, die dann abermals Schwefelweinsäure erzeugt u. s. f. Er veranschaulicht diesen Procefs durch folgende Gleichungen :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\} SO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\} O}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\} SO_4}_{\text{Schwefelweinsäure,}} + \left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\} O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\} SO_4 + \left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Letztere Gleichung, im Sinne der bisherigen Aethertheorie übersetzt, nimmt folgende Gestalt an :

$$(C_4H_5O . SO_3 + HO . SO_3) + C_4H_5O . HO = 2\,C_4H_5O + 2\,(HO . SO_3).$$

Welcher Hypothese der Aetherbildung durch Schwefelsäure man auch huldigen mag — wenn man nicht die Contactwirkung als die Ursache derselben ansehen will — so bleibt es immer schwer verständlich, dafs bei derselben Temperatur, wo die Schwefelweinsäure sich in Aether und Schwefelsäure zerlegt, Schwefelweinsäure auch wieder gebildet wird*). Williamson hat diese Schwierigkeit durch eine neue Hypothese zu beseitigen gesucht, nämlich durch die höchst seltsame

*) Diefs ist ein Irrthum, der eben so verbreitet wie unbegreiflich ist, da gar keine Thatsache besteht, die zu seiner Stütze angeführt werden könnte. Es ist sicher, dafs die Schwefelweinsäure bei gewöhnlicher und weit niedrigeren Temperaturen als ihre Zersetzungstemperatur gebildet wird, es ist aber nicht erwiesen, dafs sie auch bei ihrer Zersetzungstemperatur entsteht, im Gegentheile weifs man, dafs der nachfliefsende Alkohol in dem Augenblick der Berührung mit der siedenden Aethermischung in stofsweises heftiges Aufkochen geräth, wodurch ein Theil davon in Dampf übergeht; in Folge dieser Dampfbildung mufs die Aethermischung an der Berührungsstelle mit dem Alkohol auf die Siedetemperatur desselben abgekühlt werden. J. L.

Annahme, dafs in den chemischen Verbindungen die constituirenden Atome sich fortwährend im Zustande der Bewegung befinden.

„Die Chemiker", sagt Williamson am Schlufs seiner ersten Abhandlung (l. c.), „haben mit der Anwendung der atomistischen Theorie eine unsichere und, wie ich glaube, unbegründete Hypothese verknüpft, nämlich die, dafs die Atome im Zustande der Ruhe seyen. Ich verwerfe diese Hypothese und gründe meine Ansichten auf die breitere Basis der *Bewegung* der Atome."

Durch diesen kategorischen Ausspruch ist der Knoten allerdings zerhauen, aber keineswegs gelöst. Williamson hat durch Anführung von Beispielen dafür gesorgt, dafs er nicht mifsverstanden werde.

„Wir müssen", sagt er, „annehmen, dafs in einem Aggregat von Molekülen einer Verbindung ein fortwährender Austausch der constituirenden Elemente vor sich geht. In einem Tropfen Salzsäure z. B., von dem man sich vorstellen mag, dafs er aus einer grofsen Zahl von Molekülen von der Zusammensetzung HCl besteht, bleibt jedes Wasserstoffatom nicht in ruhiger Nebeneinanderlagerung neben den Chloratomen, mit denen es vereinigt war; im Gegentheil findet ein fortwährender Wechsel des Platzes mit andern Wasserstoffatomen Statt". — Einen Beweis für die Gültigkeit dieser Vorstellung findet Williamson in der bekannten Thatsache, dafs schwefelsaures Kupferoxyd, mit Salzsäure gemischt, sich theilweise in Kupferchlorid und Schwefelsäure verwandelt.

Wenn in der wässerigen Salzsäure ein solcher stetiger Platzwechsel zwischen den einzelnen Wasserstoff- und Chlor-Atomen statuirt wird, wie viel leichter müfste derselbe in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure von Statten gehen? Wenn wir aber von dieser gasförmigen Verbindung nicht annehmen sollen, dafs darin ein jedes Wasserstoffatom ein Chloratom fest gebunden enthält, wodurch unterscheidet sich dann ein

Gemenge gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor von Chlorwasserstoffgas?

Wenn ferner diese Bewegung der Atome die Ursache ist, dafs Schwefelweinsäure und Alkohol die Atomgruppen C_4h_5 und h austauschen, wie kommt es, dafs ein Gemenge jener beiden Verbindungen keine freie Schwefelsäure enthält, und nicht nach Aether riecht, noch beim Uebergiefsen mit Wasser Aether absondert? — Nach obiger Hypothese sollte man gleichfalls vermuthen, dafs ein Gemisch weingeistiger Lösungen von Aethylchlorür und salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber absondert, was bekanntlich nicht geschieht.

Ich glaube mich auf diese wenigen Einwürfe gegen Williamson's Hypothese über die Bewegung der Atome in chemischen Verbindungen beschränken zu können, und hege die Ueberzeugung, dafs derselbe sie nach reiflicher Ueberlegung selbst zurückziehen wird.

Hinsichtlich der Aetherbildung aus Alkohol und Chlorzink hebt Williamson hervor, wie leicht sich dieselbe durch seine Aethertheorie interpretiren läfst. Alkohol und Chlorzink geben nach ihm zuerst den sog. Zinkalkohol und Chlorwasserstoffsäure, die mit Alkohol wieder Chloräthyl und Wasser liefert, worauf dann Chloräthyl und der Zinkalkohol sich in Aether und Chlorzink umsetzen. Wenn die Sache sich wirklich so verhielte, was noch keineswegs bewiesen ist, so würde die bisherige Aethertheorie eine eben so einfache Interpretation jener Umsetzungen gewähren, wie aus folgender Zusammenstellung der betreffenden Gleichungen erhellt:

$$\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ h \end{matrix}\right\} O + zncl = \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ zn \end{matrix}\right\} O + h\,cl$$

$$\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ h \end{matrix}\right\} O + h\,cl = C_2h_5, cl + \left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} O$$

$$C_2h_5, cl + \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ zn \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O + zn\,cl.$$

$$C_4H_5O . HO + ZnCl = C_4H_5O . ZnO + HCl$$
$$C_4H_5O . HO + HCl = C_4H_5Cl + 2\,HO$$
$$C_4H_5Cl + C_4H_5O . ZnO = 2\,C_4H_5O + ZnCl.$$

Ob die Bildung des Aethers aus Alkohol und Fluorbor in ähnlicher Weise durch jene Hypothese zu erklären sey, hat Williamson nicht mitgetheilt.

Die Wissenschaft ist jedem zu Dank verpflichtet, welcher eine Reihe von Erscheinungen von einem neuen Standpunkte aus beleuchtet und sie mit neuen Hypothesen bereichert, namentlich wenn diese eine so ausgedehnte Anwendung zulassen, wie die von Williamson aufgestellte. Denn auch die weniger haltbaren Hypothesen schaffen ihr in Folge der entgegengesetzten Bestrebungen, einerseits derer, die sie vertheidigen, und andererseits derer, die sie zu widerlegen suchen, meist einen reichen Gewinn. Aber die Wissenschaft kann dafür auch fordern, dafs beim Aussprechen neuer Ideen nicht ausschliefslich nur die Thatsachen hervorgehoben werden, denen sich jene leicht anpassen lassen, sondern dafs man auch die Punkte deutlich bezeichne, mit denen sie weniger gut in Uebereinstimmung zu bringen sind. Kann diefs schon dann gefordert werden, wenn Jemand eine neue Hypothese ohne die Prätension, dafs sie vor der bislang gültigen wesentliche Vorzüge besitze, dieser einfach zur Seite stellt und es dem Leser oder späteren Forschungen überläfst, beide gegen einander abzuwägen, so ist derjenige noch viel mehr dazu verpflichtet, welcher seine Ansichten mit der Sicherheit und Zuversicht an ihre Unfehlbarkeit ausspricht, wie manche moderne Theoretiker zu thun pflegen.

Auch Williamson trifft hier ein Vorwurf. Ich habe schon oben ausgesprochen, dafs er es unterlassen hat, die Schwächen seiner Hypothese zu bezeichnen, und den Einwürfen zu begegnen, welche man dagegen erheben kann. Diefs gilt besonders von seiner Säuretheorie, deren Mängel ihm unmöglich entgangen seyn können, oder gewifs nicht

entgangen seyn würden, wenn er die Consequenzen derselben sorgfältig erwogen hätte.

Nach seiner Auffassung besitzen nämlich die Säurehydrate dieselbe Constitution, wie das Wasser und die Alkohole. Die Essigsäure z. B. ist Wasser : $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$, dessen eines Wasserstoffatom durch das sauerstoffhaltige Radical C_2h_3O (von ihm Othyl genannt) substituirt wird.

$$\text{Essigsäurehydrat} = \left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\}O$$

$$\text{Essigäther} = \left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_4h_5\end{matrix}\right\}O$$

$$\text{Essigsaures Kali} = \left.\begin{matrix}C_2h_3O\\k\end{matrix}\right\}O$$

u. s. w. u. s. w.

Das heifst mit andern Worten, dafs im Essigsäurehydrat die Glieder C_2h_3O und h, im Essigäther C_2h_3O und C_2h_5, und im essigsauren Kali C_2h_3O und k dem Sauerstoff gegenüber dieselbe Stellung einnehmen, wie die beiden einfachen Wasserstoffatome im Wasser. Daraus würde zu folgern seyn, dafs das Essigsäurehydrat oder das essigsaure Kali durch Electrolyse ein ähnliche Zersetzung erleiden, wie das analog zusammengesetzte Wasser. Es müfsten an demselben Pol, wo sich bei der galvanischen Zerlegung des Wassers Wasserstoffgas entwickelt, durch Electrolyse des essigsauren Kalis, Kalium (d. h. Kaliumoxyd und Wasserstoff) und Othyl oder die Wasserstoffverbindung desselben, d. i. Aldehyd, frei werden. Ich habe früher gezeigt, dafs nicht die geringste Menge einer kohlenstoffhaltigen Verbindung, sondern nur Wasserstoff am — Pol frei wird, wogegen Methylgas und Kohlensäure als Hauptoxydationsproducte der Essigsäure am + Pol auftreten.

Es ist um so mehr zu verwundern, dafs Williamson von dieser Untersuchung über die Electrolyse des essigsauren

Kolbe keine Notiz genommen hat, als die darin niedergelegten Thatsachen vor Allem geeignet sind, einer neuen Hypothese über die Constitution der Essigsäure als Prüfstein zu dienen. Das einzige Factum, dafs weder Othyl, noch ein Zersetzungsproduct desselben am — Pol frei wird, genügt meiner Meinung nach vollständig, um die Unzulässigkeit der Williamson'schen Säuretheorie darzuthun.

Die von Frankland und mir beschriebene Bildungsweise der Essigsäure aus Cyanmethyl, in Verbindung mit der von Dumas u. A. beobachteten Rückbildung des Cyanmethyls aus essigsaurem Ammoniak durch einfache Wasserentziehung, verleiht der Annahme, dafs in der Essigsäure die eine Hälfte der Kohlenstoffatome in anderer Verbindungsweise enthalten ist, wie die andere Hälfte, die kräftigste Stütze, und hätte daher bei Aufstellung einer Hypothese über die Constitution der Essigsäure ebenfalls wohl berücksichtigt zu werden verdient. Williamson scheint jenen Thatsachen wenig Gewicht beigelegt zu haben, da er sie völlig ignorirt, während sie doch, meiner Ansicht nach, ihn wenigstens davon hätten überzeugen müssen, dafs sein Othyl *in der Form*, wie er annimmt, nicht in den Acetylverbindungen enthalten ist.

Ich habe auf obige Thatsachen, mit Berücksichtigung aller mir bekannten chemischen Beziehungen der Essigsäure, die Hypothese gegründet, dafs in den Acetylverbindungen das sog. gepaarte Radical $(C_2H_3)^\frown C_2$ enthalten ist, und kann, obgleich Williamson *) dieselbe für zu complicirt und reich an unverständlichen Symbolen hält, in den vielen höchst wichtigen Bereicherungen, welche die Geschichte der Essigsäure und der verwandten organischen Verbindungen seitdem erhalten hat, nur eine weitere Bestätigung meiner Ansichten finden.

*) Philosophical Magazin 1853, September, p. 205.

Zu der Zeit, wo ich jene Hypothese aufstellte, war außer dem Kakodyl kein Radical von analoger Constitution wie das hypothetische Acetyl $(C_2H_3)^\frown C_2$ bekannt; seitdem haben wir aber nicht nur direct dargestellte Verbindungen verschiedener Metalle mit den Homologen des Wasserstoffs, sondern auch Verbindungen des Selens und Tellurs mit Aethyl als solche gepaarte Radicale kennen gelernt. Ist, kann man fragen, ein vernünftiger Grund vorhanden, dem Kohlenstoff die Fähigkeit abzusprechen, mit organischen Kohlenwasserstoffen sich zu gepaarten Radicalen vereinigen zu können, seitdem man sich zu der Vermuthung berechtigt halten darf, dafs sämmtliche Elemente diese Fähigkeit besitzen?

Nachdem sich durch die neuesten, höchst wichtigen Untersuchungen von Gerhardt und Chiozza die ursprüngliche Benzoyltheorie von Liebig und Wöhler als richtig erwiesen hat, und es demnach kaum noch einem Zweifel unterliegt, dafs auch in der Essigsäure und anderen Acetylverbindungen ein sauerstoffhaltiges Radical auftritt, erscheint natürlich das alte Acetyl $(C_2H_3)^\frown C_2$ als das entferntere Radical, die selbstständige Atomgruppe $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$ dagegen als näheres Radical derselben; man könnte es mit dem Namen Acetoxyl unterscheiden.

Weit entfernt, meine Hypothese für unfehlbar zu halten, kann ich doch nicht umhin, ihr vor jeder andern, besonders aber vor der leicht zu widerlegenden Theorie von Williamson den Vorzug zu geben, aus dem Grunde, weil sie *alle* bis jetzt bekannten Erscheinungen, worauf sie Bezug zu nehmen hat, auf ungezwungene und befriedigende Weise erklärt, ohne im Mindesten complicirt zu seyn, wie Williamson behauptet. Ich bin gern bereit, sie fallen zu lassen, sobald Williamson nachgewiesen hat, dafs sie sich in einer ihrer Consequenzen eben so unhaltbar erweist, wie die seinige.

Gerhardt, welcher die Williamson'sche Hypothese adoptirt hat, betrachtet gegenwärtig die von ihm entdeckten wasserfreien organischen Säuren gleichfalls als Wasser, dessen beide Wasserstoffatome durch sauerstoffhaltige Atomcomplexe vertreten sind. So ist nach ihm die wasserfreie Essigsäure $= \left.\begin{matrix} C_2h_3O \\ C_2h_3O \end{matrix}\right\} O$, die Benzoëessigsäure $= \left.\begin{matrix} C_2h_3O \\ C_7h_5O \end{matrix}\right\} O$. Sehen wir ab von den Argumenten, welche sich aus den Siedetemperaturen und den Dampfdichten dieser und ähnlicher Verbindungen zu Gunsten jener Betrachtungsweise herleiten lassen, Argumente, denen erst dann Beweiskraft zugeschrieben werden darf, nachdem die Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Zusammensetzungsweise der constituirenden Elemente der Verbindungen genau festgestellt und nachdem erwiesen ist, dafs alle organischen Verbindungen in Gasform zwei Volumina erfüllen (bis jetzt blofs eine Hypothese von Gerhardt). Man wird in den Arbeiten von Williamson und Gerhardt vergebens nach anderen Argumenten suchen, die als Stütze ihrer Säuretheorie dienen könnten. Sie halten, wie man glauben mufs, die scheinbare Einfachheit, womit ihre Theorie Körper der heterogensten Art unter einen Gesichtspunkt vereinigt, für einen genügenden Beweis, und scheinen aus diesem Grunde es unterlassen zu haben, nach anderen Argumenten zu suchen.

Es würde von grofsem Interesse gewesen seyn, zu prüfen, ob in der wasserfreien Essigsäure, nach Gerhardt's Auffassung $\left.\begin{matrix} C_2h_3O \\ C_2h_3O \end{matrix}\right\} O$, die sechs Atome Wasserstoff sich einzeln der Reihe nach durch Chlor substituiren lassen. Die Existenz einer solchen wasserfreien Essigsäure, worin ein, drei oder fünf Wasserstoffatome gegen Chlor ausgetauscht sind, würde wenigstens beweisen, dafs 1 Atom jener Säure sechs, und nicht, wie die Formel $(C_2H_3)^\frown C_2, O_3$ ausdrückt,

drei Wasserstoffatome enthält. Einen ähnlichen Schlufs würde man auf das Atomgewicht des Aethers, $\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$ machen können, wenn der Versuch die Existenz eines Substitutionsproducts desselben ergäbe, worin 1, 3, 5, 7 oder 9 Atome Wasserstoff durch Chlor oder andere Elemente ersetzt sind. Die bekannten Resultate der von Malaguti und von Regnault über die Einwirkung des Chlors auf Aether angestellten Versuche scheinen übrigens jener Vermuthung wenig günstig zu seyn.

Noch viel wichtiger wäre es gewesen, zu untersuchen, ob die wasserfreie Essigsäure (oder andere ähnliche Körper), namentlich auch das Aethyloxyd-Kali, Leiter des galvanischen Stroms sind, und wenn diefs der Fall ist, in welcher Weise sie durch denselben electrolysirt werden. Da die wasserfreie Essigsäure und das Aethyloxyd-Kali: $\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ k \end{matrix}\right\} O$, die Constitution des Wassers haben sollen, so darf man erwarten, dafs die den Wasserstoff des Wassers vertretenden kohlenstoffhaltigen Körper oder wenigstens Zersetzungsproducte derselben an dem einen, Sauerstoff an dem andern Pole frei werden *).

Ich will noch einen der Widersprüche hier hervorheben, welcher der Williamson'schen Säuretheorie aus der Zusammensetzung derjenigen Salze erwächst, die ein Metallsesquioxyd als Basis enthalten. Wie ist die Zusammensetzung z. B. des benzoësauren Eisenoxyds mit der Vorstellung in Uebereinstimmung zu bringen, dafs die Salze der Benzoësäure

---

*) Hr. Guthrie ist in meinem Laboratorium mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt und wird die Ergebnisse derselben demnächst mittheilen.

nach der allgemeinen Formel : $\left.\begin{matrix}C_7h_5O\\m\end{matrix}\right\}O$ (m = 1 Atom Metall) constituirt sind? Gerhardt hat diese Schwierigkeit vorgesehen, und, um die Theorie zu retten, zu der Hypothese Zuflucht genommen, dafs viele Metalle, Eisen, Aluminium, Chrom u. a. zwei oder mehrere Aequivalentgewichte haben. Das Eisenchlorür fe, cl (Fe = 2 fe) besitzt nach ihm die nämliche Zusammensetzung, wie das Eisenchlorid. Der einzige Unterschied liegt darin, dafs letzteres ein anderes Eisen : $fe\beta$ enthält, dessen Aequivalent $\frac{2}{3}$ so grofs ist, wie das im Chlorür enthaltene Metall. Die Gleichheit der Zusammensetzung des benzoësauren Eisenoxyduls und -Oxyds wird durch folgende Formeln veranschaulicht :

$$\text{Benzoësaures Eisenoxydul : } \left.\begin{matrix}C_7h_5O\\fe\end{matrix}\right\}O$$

$$\text{Benzoësaures Eisenoxyd : } \left.\begin{matrix}C_7h_5O\\fe\beta\end{matrix}\right\}O.$$

Diese Argumentation wirft ein klares Licht auf den wissenschaftlichen Standpunkt, welchen Gerhardt einnimmt. Ein gründlicher Naturforscher, dem die Wahrheit am Herzen liegt, würde, an einer solchen Klippe angelangt, umgekehrt seyn und seine Hypothese über Bord geworfen haben; Gerhardt schreckt nicht davor zurück, seiner Hypothese zu Liebe selbst die Heiligthümer der Wissenschaft, das Gesetz der multiplen Proportionen, anzutasten. Wer anders würde die Behauptung wagen, dafs das Eisen, nachdem es in Chlorwasserstoffsäure gelöst ist, durch Chlorgas, welches wir in diese Lösung einleiten, ein anderes Aequivalent annimmt, d. h. sich in ein neues Metall verwandelt, und dafs, wenn wir diese Lösung hernach wieder mit Eisen erhitzen, das ursprüngliche Metall regenerirt wird!

Ich halte es für unnöthig, andere Thatsachen dieser leichtfertigen Hypothese entgegen zu stellen; nur eine der

daraus zu ziehenden Consequenzen will ich hier noch andeuten, welche selbst der im Vorurtheil befangene Naturforscher anerkennen wird, nämlich dafs, wenn der Alaun, z. B. der Eisenalaun, wirklich (k ¼ feβ ¾) SO_4 oder $\left.\begin{matrix}k\\k\end{matrix}\right\}SO_4 + 3 \left.\begin{matrix}fe\beta\\fe\beta\end{matrix}\right\} SO_4$ ist, wie Gerhardt sich vorstellt, kein Grund vorliegt, wefshalb nicht feβ durch fe oder durch k soll vertreten werden können. Ein Doppelsalz von 1 Atom schwefelsaurem Kali mit 3 Atom Eisenvitriol oder gar $\left.\begin{matrix}k\\k\end{matrix}\right\} SO_4 + 3 \left.\begin{matrix}k\\k\end{matrix}\right\} SO_4$, d. i. $KO . SO_3 + 3 (KO . SO_3)$ würde demnach Alaun seyn, mit andern Worten: es würde ein schwefelsaures Kali geben müssen, welches in Octaëdern oder Würfeln krystallisirt, und zwar dasjenige, dessen Molekül 4 Atome $KO . SO_3$ enthält.

Ich sehe mich veranlafst, an dieser Stelle einige erläuternde Bemerkungen über die Tendenz der auf meine Veranlassung von Wrightson *) ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf eine Mischung von Cyanäthyl und Cyanamyl hinzuzufügen, da Williamson **) dieselbe mifsverstanden zu haben scheint, indem er behauptet, Wrightson habe die Resultate derselben als Argument gegen die Othyltheorie benutzt. Jene Untersuchung hat durchaus nicht den Zweck gehabt, die Williamson'sche Säuretheorie zu widerlegen, denn Wrightson hielt die Unrichtigkeit derselben, als er seine Versuche begann, auf Grund der nämlichen und ähnlicher Thatsachen, welche ich im Obigen hervorgehoben habe, schon für völlig erwiesen.

---

*) Philosophical Magazin, August 1853 und diese Annalen S. 36.

**) Philosophical Magazin, September 1853.

Es galt ihm vielmehr, wie er diefs auch deutlich ausgesprochen hat, die Frage zu beantworten : ob im Wasser *zwei* einfache, durch analoge Radicale ersetzbare Wasserstoffatome supponirt werden dürfen.

Von seinem Standpunkte aus — er betrachtet die Essigsäure als das Oxyd des gepaarten Radicals $(C_2H_3)^\frown C_2$ — hatte die von Williamson angeregte Frage : ob im Wasser *zwei* einzeln vertretbare Atome Wasserstoff mit ein Atom Sauerstoff verbunden sind, ein ganz besonderes Interesse, insofern alsdann auch in jenem Acetyl zwei Atome Methyl, nämlich 2 C h_3, vorhanden gedacht werden müfsten, von denen das eine durch einen anderen homologen Kohlenwasserstoff substituirbar seyn würde. Da nun *unter dieser Voraussetzung* die Bildung der Essigsäure aus Cyanmethyl durch Zerlegung von zwei Atomen des letzteren, nämlich : 2 (C h_3, c n) mit drei Atomen Wasser : $3 \left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} O$ erfolgen würde, so liegt der Gedanke nahe, dafs ein Gemenge von Cyanmethyl und einem analogen Cyanäther, eine Essigsäure liefern werde, welche an der Stelle des einen Atoms Methyl einen anderen Kohlenwasserstoff enthält. Hätten die zur Prüfung dieser Frage von Wrightson angestellten Versuche ein günstiges Resultat gegeben, so wäre damit ein erhebliches Argument für die Richtigkeit der Williamson'schen Ansicht über die Constitution des Wassers und der Alkohole (nicht aber der Säuren) gewonnen. Das entgegengesetzte Resultat ist in demselben Grade geeignet, das Vertrauen an diese Hypothese zu schwächen.

Notiz über das Cyanbenzoyl;

von *Demselben.*

Da die Vermuthung mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dafs die zwei Atome Sauerstoff enthaltenden Oxyde der Radicale der fetten Säuren, so wie der Benzoësäure u. a., gleich dem Uranyl U_2O_2, selbstständige Radicale bilden, so schien es mir von Interesse, zu prüfen, ob die Cyanüre dieser sauerstoffhaltigen Radicale dem Cyanmethyl, Cyanäthyl etc. sich ähnlich verhalten, nämlich ob sie, wie letztere, beim Kochen mit Kalilauge sich in Ammoniak und in Säuren verwandeln, die zu jenen in derselben Beziehung stehen, wie die Essigsäure zum Cyanmethyl. Ich veranlafste daher Herrn Hermann Strecker, das Cyanbenzoyl: $C_{14}H_5O_2Cy$ in dieser Richtung zu untersuchen.

Obschon Wöhler und Liebig nachgewiesen haben, dafs das Cyanbenzoyl durch Kalilauge in benzoësaures Kali und Cyankalium zerlegt wird, so schien es doch immerhin möglich, dafs neben diesen auch noch die Säure : HO, $C_{16}H_5O_5$ gebildet wird :

$$(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2Cy + 4\ HO = HO\ .\ (C_{12}H_5)^\frown C_4O_5 + H_3N.$$

Die Versuche des Hrn. Strecker haben ergeben, dafs eine solche Säure unter jenen Zersetzungsproducten des Cyanbenzoyls nicht auftritt, und dafs überhaupt aufser Benzoësäure und Blausäure keine andere Verbindung entsteht. (Ameisensäure und Ammoniak, welche sich gleichzeitig bilden, sind als secundäre Zersetzungsproducte der letzteren anzusehen.)

Derselbe beobachtete bei dieser Gelegenheit, dafs die gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche man durch Destillation gleicher Aequivalentgewichte von trockenem Cyanquecksilber und Chlorbenzoyl (aus Benzoësäure und Phosphorsuperchlorid

dargestellt) erhält, nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Um dieses Cyanbenzoyl von noch beigemengtem Chlorquecksilber zu befreien, mufs es wiederholt und so oft mit warmem Wasser gewaschen werden, bis dieses durch Schwefelwasserstoff nicht mehr geschwärzt wird. Die wieder erstarrte Masse, zwischen Fliefspapier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet, zeigte die Zusammensetzung des reinen Cyanbenzoyls. 0,432 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffgasstrom verbrannt, gaben 1,1605 Grm. Kohlensäure und 0,1535 Grm. Wasser, einem Gehalt an 73,3 pC. Kohlenstoff und 3,9 pC. Wasserstoff entsprechend, genau dieselben Zahlen, welche die Formel $C_{16}H_5NO_2$ verlangt.

Das Cyanbenzoyl besitzt einen stechenden, die Augen angreifenden Geruch, und hält sich in einem verschlossenen Gefäfse unverändert, ohne gelb zu werden. Es siedet zwischen 206° und 208° C., schmilzt bei 31° C. und erstarrt bei der nämlichen Temperatur. Durch langsames Abkühlen wird es leicht in zollgrofsen tafelförmigen Krystallen erhalten. Zuweilen hält sich das geschmolzene Cyanbenzoyl bei einer Temperatur, die weit unter seinem Schmelzpunkt liegt, lange Zeit flüssig, und wird dann erst durch Schütteln oder heftiges Bewegen fest.

Es läfst sich längere Zeit mit Wasser kochen, ohne eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden.

Ueber das Aesculin;

von *Constantin Zwenger.*

(Gelesen in der naturforschenden Gesellschaft zu Marburg, im December 1853.)

Bei der chemischen Untersuchung der Rinde des Seidelbasts (Daphne Mezereum), mit der ich schon seit längerer

Zeit beschäftigt bin, fand ich, dafs unter gewissen Umständen ein Zersetzungsproduct aus dem weingeistigen Extract dieser Rinde gewonnen werden kann, das gerade wie das Aesculin die Eigenschaft besitzt, im durchfallenden Lichte farblos, im reflectirten Lichte dagegen blau zu erscheinen. Dieser Körper, der eben so indifferent wie das Aesculin ist, und der sich besonders dadurch auszeichnet, dafs er beim Erwärmen einen sehr angenehmen, der Weichselrinde (Prunus Mahaleb) durchaus ähnlichen Geruch verbreitet, war zunächst die Veranlassung, dafs ich das Aesculin selbst einer näheren Prüfung unterwarf. Es stellte sich hierbei sehr bald heraus, dafs das Aesculin eine gepaarte Zuckerverbindung sey; und die schwache organische Säure, die durch den zersetzenden Einflufs von Salzsäure oder Schwefelsäure aus dem Aesculin ausgeschieden werden konnte, zeigte, was ihre chemischen Reactionen betraf, wieder die gröfste Aehnlichkeit mit einem anderen Zersetzungsproduct, das ich unter denselben Umständen aus dem sogenannten Daphnin erhalten hatte.

Es schien defswegen ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen verschiedenen Körpern stattzufinden, und es mufste eben darum das chemische Studium des Aesculins für mich ein besonderes Interesse haben.

Diese Untersuchung über das Aesculin war nun gröfstentheils, wie ich hier ausdrücklich bemerken mufs, schon ausgeführt, ehe ich die Abhandlung von Rochleder und Schwarz über denselben Gegenstand*) zu Gesichte bekommen hatte. Da nun aber meine Resultate nicht vollkommen mit denen von Rochleder und Schwarz übereinstimmen, so will ich dieselben zunächst hier mittheilen, und in einer späteren Abhandlung die Beziehungen des Aesculins zu den

*) Diese Annalen LXXXVII, 186.

erwähnten anderen Körpern, und namentlich zu dem sogenannten Daphnin näher entwickeln.

Aesculin.

Das Aesculin war auf gewöhnliche Weise, nach der Methode von Trommsdorff, vermittelst Weingeist aus der Rinde der Rofskastanie gewonnen. Zur völligen Reindarstellung wurde es acht- bis zehnmal oder überhaupt so lange aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bis es beim Trocknen völlig weifs blieb und namentlich sich am Rande nicht mehr gelb oder gelblich färbte. So lange das Färben am Rande noch eintrat, und wenn es noch so unbedeutend erschien, war das Aesculin noch unrein und das Umkrystallisiren mufste fortgesetzt werden. Das reine Aesculin ist eine blendend weifse Masse, die aus sehr kleinen, feinen nadelförmigen Krystallen besteht. Es ist geruchlos, schmeckt etwas bitter und reagirt schwach sauer. Es schmilzt bei ungefähr 160° C. unter Wasserverlust zu einer farblosen, durchsichtigen Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt und Risse bekommt. Mit Wasser übergossen nimmt das geschmolzene Aesculin rasch Wasser auf und verwandelt sich wieder in das gewöhnliche weifse krystallinische Aesculin. Erhitzt man es über den Schmelzpunkt hinaus, so wird es beim Erkalten krystallinisch. Es tritt hierbei eine Zersetzung ein, auf die ich später noch einmal zurückkommen werde. Beim Verbrennen auf dem Platinblech zeigt es unverkennbar den Geruch nach verbranntem Zucker und hinterläfst eine schwer verbrennbare Kohle. Bei der trockenen Destillation zeigen sich, neben den gewöhnlichen Destillationsproducten, im Halse der Retorte eine geringe Quantität gelbgefärbter Krystalle, die nichts anderes als Aesculetin sind. Durch basisch-essigsaures Bleioxyd wird es aus seiner Lösung, wie auch Rochleder und Schwarz gefunden haben, als ein blafsgelbes

Pulver gefällt. Dieses Bleisalz wird aber beim Auswaschen durch warmes und kaltes Wasser und ebenso durch Weingeist zersetzt, es löst sich immerfort Aesculin auf, so zwar, dafs es unmöglich ist, eine bestimmte Verbindung des Aesculins auf diesem Wege zu erhalten. Andere Metallsalze werden nicht gefällt; es ist diefs um so auffallender, da das Aesculin eine saure Reaction besitzt. Eine Lösung von Kupferoxyd in Kalilauge wird beim längeren Kochen mit Aesculin zu Kupferoxydul reducirt. Die sonstigen Eigenschaften des Aesculins kann ich hier übergehen, da sie schon von anderen Chemikern mit Genauigkeit beschrieben sind.

I. 0,2475 Grm. bei 100° C. getrockneten Aesculin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,114 Wasser und 0,4485 Kohlensäure.

II. 0,2735 Grm. Substanz gaben 0,124 Wasser und 0,496 Kohlensäure.

III. 0,247 Grm. Substanz gaben 0,116 Wasser und 0,4485 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	49,42	49,44	49,49
Wasserstoff	5,11	5,04	5,22
Sauerstoff	45,47	45,52	45,29
	100,00	100,00	100,00.

Ich berechne danach die Formel $C_{76}H_{46}O_{52}$.

Diese giebt in 100 Theilen :

76 Aeq.	Kohlenstoff	5700,0	49,67
46 „	Wasserstoff	575,0	5,01
52 „	Sauerstoff	5200,0	45,32
		11475,0	100,00.

Der Verlust an Wasser, den das Aesculin beim Schmelzen erleidet, läfst sich nicht gut direct bestimmen, weil nur ganz dünne Schichten ohne weitere Zersetzung zum Schmelzen

gebracht werden können. Es war deſswegen eine Analyse des vorsichtig geschmolzenen Aesculins zur Bestimmung des Wasserverlusts nothwendig.

0,149 Grm. geschmolzenes Aesculin gaben 0,062 Wasser und 0,284 Kohlensäure.

Dieſs entspricht folgender procentischer Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
76 Aeq.	Kohlenstoff	5700,0	52,23	51,98
41 „	Wasserstoff	512,5	4,69	4,63
47 „	Sauerstoff	4700,0	43,08	43,39
		10912,5	100,00	100,00.

Mithin hat das Aesculin beim Schmelzen 5 Aequivalent Wasser verloren und die Formel für das krystallisirte Aesculin wäre demnach : $C_{76}H_{41}O_{47} + 5$ aq.

Rochleder und Schwarz fanden das krystallisirte Aesculin im Mittel von drei Analysen zusammengesetzt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	51,90
Wasserstoff	5,23
Sauerstoff	42,87
	100,00.

Diese Chemiker haben demnach bei einem annähernden Wasserstoffgehalt über 2 pC. Kohlenstoff mehr gefunden. Bemerken will ich übrigens, daſs das Aesculin von meiner Seite mit groſser Sorgfalt analysirt wurde, und namentlich muſs ich hervorheben, daſs, da das Aesculin eine schwerverbrennbare Kohle hinterläſst, das chromsaure Bleioxyd in der Verbrennungsröhre zuletzt bis zum Freiwerden von Sauerstoffgas erhitzt worden ist. Die unter Nr. III angeführte Analyse wurde ausgeführt, nachdem ich die Abhandlung von Rochleder und Schwarz gelesen hatte.

Aesculetin.

Löst man Aesculin in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf und kocht einige Zeit hindurch, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die den von Rochleder und Schwarz mit dem Namen Aesculetin bezeichneten Körper darstellen. Die einfachste und beste Methode, diesen Körper zu gewinnen, besteht darin, dafs man Aesculin in der Wärme in ziemlich concentrirter Salzsäure löst und die erhaltene klare Lösung einige Zeit im Kochen erhält. Es erstarrt dann gewöhnlich die Flüssigkeit, wenn sie nur einigermafsen gesättigt gewesen war, während des Kochens zu einem weifsen oder doch nur wenig gefärbten krystallinischen Brei, der aus beinahe reinem Aesculetin besteht. Man giefst dann kaltes Wasser hinzu, um das Aesculetin so viel wie möglich sich ausscheiden zu lassen, wascht die erhaltenen Krystalle so lange mit Wasser aus, bis sich keine Reaction auf freie Salzsäure mehr zeigt, löst sie darauf in warmem Weingeist und fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene gelbe gelatinöse Niederschlag von Aesculetin-Bleioxyd wird einigemal mit Weingeist und zuletzt mit Wasser kochend ausgewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu diesem Zwecke bringt man das Aesculetin-Bleioxyd in einen Kolben, übergiefst es mit ungefähr dem zweifachen Volumen kochendem Wasser und leitet unter ständigem Erwärmen bis zur völligen Zersetzung Schwefelwasserstoff hindurch. Die vom Schwefelblei kochend abfiltrirte klare farblose Lösung läfst beim Erkalten das Aesculetin beinahe vollkommen fallen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Aesculetin chemisch rein. Hat man bei der Darstellung des Aesculetins zu lange die kochende concentrirte Salzsäure einwirken lassen, d. h. zu kochen fortgefahren, als der krystallinische Brei sich schon ausgeschieden hatte, so erfährt leicht der gelöste

Zucker selbst eine Zerlegung, die Krystalle des Aesculetins sind dann gefärbt, und man erhält bei der Zersetzung des daraus gewonnenen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff keine farblose klare Lösung mehr, sondern eine trübe, dunkelgefärbte Flüssigkeit. Die Ursache davon ist, dafs das Schwefelblei sich in einem so fein vertheiltem Zustand ausscheidet, dafs es zum Theil mit durch das Filter geht. Die daraus gewonnenen gefärbten Krystalle können aber durch wiederholtes Umkrystallisiren vom Schwefelblei befreit werden. Statt der concentrirten kann man auch eine verdünntere Salzsäure anwenden, es steht dann aber zu befürchten, dafs ein Theil des Aesculins der Zersetzung entgehe, und die gewonnenen Krystalle müssen defswegen nochmals mit Salzsäure behandelt werden.

Schwefelsäure eignet sich zur Darstellung des Aesculetins viel weniger gut, weil selbst eine verdünnte Säure beim Erhitzen leicht eine weiter gehende Zersetzung herbeiführt.

Das Aesculetin krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, glänzenden Nadeln. Auf dem Filter überzieht es das Papier mit einer stark silberglänzenden Schicht, die getrocknet sich zusammenhängend abheben läfst. Es löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem. In warmem Alkohol ist es leicht löslich, beinahe unlöslich dagegen in Aether. Es besitzt einen bitteren, etwas kratzenden Geschmack und reagirt nicht sauer. Bei 100° C. verliert es Wasser und färbt sich gelblich; dasselbe geschieht unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Es schmilzt erst bei hoher Temperatur. Ich habe es bis zu 270° C. erhitzt, ohne dafs es schmolz. Erhitzt man es auf einem Uhrglas über der Weingeistlampe, so schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit, die durch theilweise Zersetzung gelblich oder bräunlich gefärbt erscheint und beim Erkalten zu einem Haufwerk glänzender, etwas gefärbter Krystalle erstarrt. Vor und während des

Schmelzens verflüchtigt es sich zum Theil. Bei der trockenen Destillation wird es gröfstentheils zerstört und nur eine sehr geringe Quantität unzersetztes Aesculetin findet sich in der Vorlage.

Die wässerige Lösung des Aesculetins, kalt dargestellt, ist bei durchfallendem Lichte vollkommen farblos, eine kochend dargestellte, gesättigte Lösung dagegen ist schwach gelblich gefärbt. Bei reflectirtem Lichte zeigen diese Lösungen eine schwach blaue Farbe. Sehr deutlich bemerkt man diese Erscheinung, wenn man in einem gewöhnlichen Reagensglas eine solche Lösung von oben betrachtet. Es ist ein ganz ähnliches Blau, wie es das Aesculin zeigt, nur viel schwächer. Durch Zusatz von etwas verdünntem kohlensaurem Ammoniak wird diese Färbung bedeutend erhöht, durch Zusatz von freier Säure dagegen wird sie sogleich vernichtet. Durch wiederholte Behandlung des Aesculetins mit Salzsäure und mit Schwefelsäure habe ich mich auf das Bestimmteste überzeugt, dafs nicht etwa eine geringe Quantität unzersetztes Aesculin die Ursache dieser Farbenerscheinung sey, und es steht fest, dafs es eine Eigenschaft des Aesculetins selbst ist. Rochleder und Schwarz erwähnen in ihrer Abhandlung dieser Eigenschaft des Aesculetins nicht, und eben so wenig, dafs es beim Trocknen bei 100° C. unter Wasserverlust eine gelbe Farbe annimmt.

Durch Alkalien und alkalische Erden und ebenso durch kohlensaure Alkalien wird die Lösung des Aesculetins augenblicklich intensiv gelb gefärbt. Bestimmte Verbindungen scheinen aber nicht damit gebildet werden zu können. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Wärme schnell reducirt, in der Kälte dagegen erst nach längerem Stehen. Eine Lösung des Kupferoxyds in Kali wird beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt. Eisenchlorid wie überhaupt Eisenoxydsalze erzeugen einen intensiv grüne Färbung. Diese Reaction ist so empfind-

lich, dafs bei der Darstellung des Aesculetins kein Filtrirpapier verwendet werden darf, das nur eine Spur Eisenoxyd enthält, weil sonst sofort eine grüne Lösung entsteht. Die grüne Farbe verschwindet aber beim Zusatz von freier Säure. Eisenoxydulsalze, frei von Eisenoxyd, erzeugen keine Färbung. Durch essigsaures Bleioxyd erhält man, wie schon erwähnt, einen schönen gelben Niederschlag, der, wie ich weiter unten zeigen werde, eine constante Zusammensetzung besitzt. Durch Salpetersäure wird das Aesculetin in Oxalsäure verwandelt. Die concentrirteste Salzsäure löst es ohne Zersetzung auf und das Aesculetin krystallisirt daraus, wie überhaupt aus sauren Lösungen, in schönen grofsen Nadeln und Blättchen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erwärmen zerstört.

I. 0,234 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,0745 Wasser und 0,5205 Kohlensäure.

II. 0,250 Grm. Substanz gaben 0,0775 Wasser und 0,557 Kohlensäure.

Dieses giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	60,65	60,76
Wasserstoff	3,53	3,44
Sauerstoff	35,82	35,80
	100,00	100,00.

Dieses entspricht folgender Formel :

		in 100 Theilen:
64 Aeq. Kohlenstoff	4800	60,95
22 „ Wasserstoff	275	3,49
28 „ Sauerstoff	2800	35,56
	7875	100,00.

Rochleder und Schwarz fanden im Mittel von drei Analysen in 100 Theilen :

Kohlenstoff	60,68
Wasserstoff	3,53
Sauerstoff	35,79
	100,00.

Diese Zahlen stimmen demnach mit den meinigen genau überein.

Das Aesculetin verliert bei 100° Wasser. Dieser Wasserverlust wurde direct bestimmt.

I. 0,2785 Grm. lufttrockenes Aesculetin verloren bei 100° C. 0,0185 Wasser.

II. 0,2435 Grm. Substanz verloren 0,0165 Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen :

I.	II.
6,64	6,77.

Es ergiebt sich daraus, dafs das bei 100° getrocknete Aesculetin 5 Aequivalent Wasser verloren hat, denn die Formel : $C_{64}H_{22}O_{28}$ + 5 aq. verlangt 6,66 pC.

0,154 Grm. lufttrockenes Aesculetin gaben 0,058 Wasser und 0,320 Kohlensäure.

Dieses giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	56,67
Wasserstoff	4,18
Sauerstoff	39,15
	100,00.

Die Formel : $C_{64}H_{22}O_{28}$ + 5 aq. giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	56,88
Wasserstoff	4,00
Sauerstoff	39,12
	100,00.

Aesculetin-Bleioxyd.

Wie schon angeführt worden ist, wird eine Lösung von Aesculetin durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der

Niederschlag ist hellgelb und sehr gelatinös. Beim Trocknen schrumpft er bedeutend zusammen. Das bei 100° getrocknete Aesculetin-Bleioxyd stellt eine dunkelgefärbte spröde Masse dar, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefert. In Wasser löst sich das frisch niedergeschlagene Aesculetin-Bleioxyd nur sehr wenig mit gelblicher Farbe auf und scheidet sich nach längerem Stehen theilweise in krystallinischen Flocken wieder aus. Das getrocknete Bleisalz ist in Wasser unlöslich. Wird Aesculetin aus einer weingeistigen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gleichfalls gelöst in Weingeist niedergeschlagen, so ist der Niederschlag weniger gelatinös und heller von Farbe. Von Säuren, die das Blei nicht fällen, wird das Aesculetin-Bleioxyd mit Leichtigkeit gelöst. Die Lösungen sind farblos. Das getrocknete Aesculetin-Bleioxyd glimmt angezündet langsam fort, mitunter tritt aber ein Aufsprühen ein, so dafs bei der Bestimmung des Atomgewichts grofse Vorsicht nothwendig ist.

I. 0,422 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,045 Wasser und 0,439 Kohlensäure.
0,4335 Grm. gaben 0,250 Bleioxyd.

II. 0,8635 Grm. Substanz gaben 0,0985 Wasser und 0,898 Kohlensäure.
0,512 Grm. gaben 0,294 Bleioxyd.

Dieses giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	28,41	28,36
Wasserstoff	1,18	1,26
Sauerstoff	12,75	12,96
Bleioxyd	57,66	57,42
	100,00	100,00.

Jede einzelne Bestimmung wurde mit einem Material von anderer Bereitung ausgeführt.

Ich berechene darnach die Formel : $C_{64}H_{15}O_{21} + 7$ PbO. Diese giebt in 100 Theilen :

64	Aeq.	Kohlenstoff	4800,0	28,48
15	„	Wasserstoff	187,5	1,11
21	„	Sauerstoff	2100,0	12,48
7	„	Bleioxyd	9761,5	57,93
			16849,0	100,00.

Das Aesculetin hat mithin 7 Aequivalent Wasser verloren, die durch 7 Aequivalent Bleioxyd ersetzt worden sind.

Rochleder und Schwarz fanden das aus der weingeistigen Lösung gefällte Aesculetin-Bleioxyd in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

Kohlenstoff	28,71
Wasserstoff	1,19
Sauerstoff	12,44
Bleioxyd	57,66
	100,00.

Wie man daraus ersieht, stimmt ihre Analyse mit der meinigen, abgesehen von einem kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff, vollkommen überein. Dieselben Chemiker haben aber das Aesculetin-Bleioxyd, das aus einer wässerigen Lösung gefällt worden war, anders zusammengesetzt gefunden und berechnen daraus folgende Formel: $C_{108}H_{44}O_{60} + 11$ PbO. Meine angeführten Analysen sind mit Aesculetin-Bleioxyd ausgeführt worden, das gleichfalls aus einer wässerigen Lösung gefällt worden war, und es geht wohl daraus ziemlich sicher hervor, dafs bei der letzterwähnten Analyse dieser Chemiker irgend ein Irrthum vorgekommen seyn mufs. Zum Ueberflufs habe ich noch einige Bleibestimmungen von Aesculetin-Bleioxyd gemacht, das aus weingeistiger Lösung dargestellt worden war.

I. 0,770 Grm. Substanz gaben 0,442 Bleioxyd.

II. 0,634 Grm. Substanz gaben 0,3655 Bleioxyd.

Dieses giebt in 100 Theilen :

I.	II.
57,40	57,65.

Diese Zahlen beweisen also, dafs das Aesculetin-Bleioxyd eine constante Zusammensetzung besitzt, und dafs es gleichgültig ist, ob es aus wässeriger oder weingeistiger Lösung gefällt werde.

Zersetzt man das Aesculin mit verdünnter Schwefelsäure und neutralisirt dann die Lösung, nachdem das Aesculetin sich aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit ausgeschieden hat, mit kohlensaurem Baryt, so hat man im Filtrat den Zucker. Die eingedampfte Lösung, die mit etwas kohlensaurem Kali, aus dem Barytsalz stammend, verunreinigt war, wurde mit Alkohol extrahirt und dann durch wiederholten Zusatz von Aether gefällt. Man erhielt zuletzt einen nur wenig gefärbten Syrup, der im Anfang bitter schmeckte und nur hinterher einen schwach süfsen Geschmack zeigte. Die Ursache des bitteren Geschmacks war eine geringe Quantität Aesculetin. Löste man den Syrup in Wasser und liefs ihn längere Zeit ruhig stehen, so schied sich unreines Aesculetin aus, das durch die Reaction mit Eisenchlorid sich leicht erkennen liefs, und die darüberstehende Flüssigkeit schmeckte dann rein süfs.

Eine Lösung von Kupferoxyd in Kali wurde mit Leichtigkeit von dieser Lösung zu Kupferoxydul reducirt. Mit Wasser verdünnt und mit Hefe versetzt kam der Zucker sehr bald in Gährung, und das freiwerdende Gas gab, in Barytwasser geleitet, einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Die ausgegohrene Flüssigkeit enthielt Weingeist. Dieser Syrup setzte selbst nach sehr langem Stehen keine Krystalle ab, und erst nachdem ich die Abhandlung von Rochleder und Schwarz gelesen, und die-

selbe Methode, die die genannten Chemiker vorschreiben, angewandt hatte, gelang es auch mir den Zucker in kleiner Quantität krystallisirt zu erhalten. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 100° und hatten alle Eigenschaften des Traubenzuckers. Rochleder und Schwarz haben zwar den bei 100° getrockneten Zucker nach der Formel : $C_{12}H_{12}O_{12}$ zusammengesetzt gefunden, es läfst sich aber als gewifs annehmen, dafs diese Analyse, wahrscheinlich weil nicht lange genug getrocknet wurde, etwas Wasser zu viel gegeben hat.

Bei der Zersetzung des Aesculins durch Säuren treten weiter keine anderen Producte als Zucker und Aesculetin auf. Addirt man defshalb die Formel des Aesculetins zu der Formel des Traubenzuckers, so erhält man die oben aufgestellte Formel für das Aesculin wieder.

$C_{64}H_{27}O_{33}$ = wasserhaltiges Aesculetin
$C_{12}H_{14}O_{14}$ = Traubenzucker
$C_{76}H_{41}O_{47}$ = geschmolzenes Aesculin.

Die Spaltung, die das Aesculin durch die Einwirkung von Säuren erfährt, kann auch durch die Wärme herbeigeführt werden, nur mit dem Unterschied, dafs diefs hier bei einer Temperatur geschieht, wo der Traubenzucker selbst eine angehende Zerlegung erleidet. Oben habe ich nämlich angeführt, dafs das Aesculin bei 100° unter Wasserverlust zu einer farblosen Flüssigkeit schmelze, die beim Erkalten amorph erstarre. Erhitzt man nun das geschmolzene Aesculin auf einem Uhrglas über seinen Schmelzpunkt hinaus einige Zeit hindurch, so nimmt die geschmolzene Masse eine gelbe oder bräunliche Färbung an und beim Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer vollkommen krystallinischen Masse. Die Krystalle, die sich gebildet haben, sind Aesculetin. Durch Lösen in Wasser, Fällen der Lösung durch essigsaures Bleioxyd und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff läfst sich das Aesculetin leicht rein gewinnen. Die vom Aesculetin-

Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Traubenzuckers. Diese Zerlegung gelingt aufserordentlich leicht, denn schon kurz nach dem Schmelzen des Aesculetins, bei nur wenig über den Schmelzpunkt gesteigerter Hitze, entwickeln sich Dämpfe, die von Aesculetin herrühren. Wäre das Aesculetin nur etwas flüchtiger, so würde man bei der trockenen Destillation des Aesculins alles Aesculetin daraus erhalten müssen, so aber wird es im geschlossenen Raum der Retorte gröfstentheils zerstört.

Ueber künstliche Bildung von krystallisirtem Apatit;

von *Forchhammer*.

(Aus der Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandlingar, 1853, Nr. 3 und 4.)

In der Natur kommen sehr viele Mineralien vor, über welche die meisten Geognosten, Mineralogen und Chemiker in so weit einig sind, dafs sie nicht auf plutonischem Wege, d. h. durch Auskrystallisiren aus einer durch Hitze geschmolzenen Masse, entstanden seyn können. Ein nicht geringer Theil dieser Mineralien ist unschmelzbar, oder dieselben erfordern zu ihrem Schmelzen wenigstens einen Hitzgrad, welcher höher ist als der, von dem man aus anderen Gründen annehmen kann, dafs er bei der Bildung der Gebirgsmassen statt gefunden habe, worin diese Mineralien vorkommen.

Einige dieser Verbindungen entstehen verhältnifsmäfsig leicht durch einfaches Zusammenschmelzen der Bestandtheile, und so hat Mitscherlich bereits schon vor ungefähr

30 Jahren gezeigt, dafs eines der verbreitetsten Mineralien, der Augit oder Pyroxen, durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit verschiedenen Basen aus der Kalk- und Magnesiareihe dargestellt werden kann, wenn man diese Körper in einem solchen Verhältnisse anwendet, dafs die Sauerstoffquantität der Kieselsäure doppelt so grofs ist, wie die der Basen; gleichwie derselbe auch nachgewiesen hat, dafs dieselbe Zusammensetzung von gleicher Form als ein Nebenproduct bei zahlreichen Hohöfen in den Schlacken vorkommt, die sich über dem Eisen ansammeln. Seit der Zeit haben die Untersuchungen der Schlacken für die Mineralogen und Geognosten ein grofses Interesse gewonnen, und nicht wenige natürlich vorkommende Mineralien sind auch als Schmelzproducte in den Hohöfen entdeckt worden.

Inzwischen ist eine grofse Anzahl von Mineralien bis jetzt nicht unter den Producten der Schmelzöfen entdeckt worden, und es war daher ein glücklicher und folgereicher Gedanke, welchen der kürzlich verstorbene Ebelmen mit grofser Ausdauer verfolgte, die Substanzen in einem Körper aufzulösen, der sich in der Glühhitze eben so verhält, wie Wasser bei niederen Temperaturen, und welcher Krystalle zurückläfst, welche frei von dem Auflösungsmittel sind, gleichwie z. B. das Wasser beim Verdunsten schöne Krystalle von Kochsalz zurückläfst, welche kein Wasser enthalten. Ebelmen wählte zu diesem Endzweck die Borsäure, und es glückte ihm, auf diesem Wege damit sehr schöne Krystalle von verschiedenen Stoffen hervorzubringen. In so fern es nur darauf ankommt, Verbindungen von deutlicher und mefsbarer Krystallform herzustellen und dadurch unsere Kenntnisse über die Natur dieser Stoffe zu bereichern, würde dieses Mittel in den meisten Fällen ganz befriedigend seyn; allein, wenn auch für die Borsäure in der letzteren Zeit eine Menge von Fundorten entdeckt und dieselbe aufserdem auch in

zahlreichen Verbindungen, worin man sie früher nicht erwartete, gefunden worden ist, so kommt sie doch in der Natur nur in so geringer Menge vor, dafs wir ihr schwerlich einen grofsen Einflufs bei dem Entstehen solcher Mineralien zuschreiben können, welche in der Natur eine gröfsere und ausgedehntere Rolle spielen.

Ich habe die Bildung von Krystallen durch Schmelzen mit solchen neutralen Stoffen versucht, welche nachher entweder durch Verdampfen oder durch Ausziehen mit Wasser wieder entfernt werden können. Meine ersten Versuche und die, welche mich in dieser Beziehung leiteten, waren auf die künstliche Hervorbringung von Apatit gerichtet, welcher so häufig in der Natur vorkommt. Zu diesen Versuchen wurde ich durch meine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Seewassers veranlafst, worin ich stets eine geringe Menge von phosphorsaurem Kalk und eine noch weit geringere Quantität Fluorcalcium fand *). Darauf machte ich die Entdeckung, dafs die Gehäuse der Seethiere und die Kalkstämme der Korallen eine verhältnifsmäfsig gröfsere Menge von phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium enthalten, wie dieses auch schon Dana dargelegt hat, und man konnte sich nun

*) Als ich in der Versammlung der Naturforscher zu Birmingham 1849 die Entdeckung von Fluorcalcium im Seewasser mittheilen wollte, wurde ich durch eine von Percy im Dr. G. Wilson's Namen mitgetheilte Notiz überrascht, wonach derselbe ganz unabhängig von meinen Untersuchungen dieselbe Entdeckung gemacht hatte, so dafs ich, als ich seine Beobachtungen gehört hatte, sogleich die meinigen hinzufügen und zugleich auch darlegen konnte, dafs meine Untersuchungen davon unabhängig gewesen waren. Dr. Wilson hatte Fluor in dem Pfannenstein entdeckt, welcher sich in den Kesseln der transatlantischen Dampfschiffe absetzt. Ich hatte dasselbe in dem Niederschlage gefunden, welchen Ammoniak im Seewasser hervorbringt, nachdem dasselbe mit Salmiak versetzt worden ist, und welcher aus kohlensaurem, kieselsaurem und phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium besteht.

leicht die Vorstellung machen, dafs der Apatit durch Auskrystallisiren des im Seewasser aufgelösten phosphorsauren Kalks entstanden seyn könne, welcher sich dabei mit Fluorcalcium oder mit Chlorcalcium oder mit beiden zugleich vereinigen würde, um das unter dem Namen Apatit bekannte Doppelsalz von dreibasischer phosphorsaurer Kalkerde mit Fluor- und Chlorcalcium zu bilden. Inzwischen waren alle Versuche ganz vergeblich, welche ich zur Hervorbringung einer chemischen und in Wasser unauflöslichen Verbindung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Kalk auf nassem Wege anstellte. Ich löste z. B. phosphorsauren Kalk in Kohlensäure enthaltendem Wasser auf, fügte etwas Chlorcalcium hinzu und stellte die Mischung zur langsamen Verdunstung bei Seite; allein das sich absetzende Salz enthielt kein Chlor, und wenn man die Verhältnisse betrachtet, unter denen der Apatit in der Natur vorkommt, so erscheint es nicht mehr gerechtfertigt, dafs derselbe aus wässerigen Lösungen auskrystallisirt seyn sollte. Denn theils findet er sich in vulkanischen oder doch wenigstens plutonischen Gebilden (Laachersee, Capo di Bove, im Dolerit, Granit), theils in metamorphosirten Kalklagern (den norwegischen und schwedischen Eisensteine führenden Kalklagern, Nordamerika), und theils in den metamorphischen Schiefern : Gneus, Chloritschiefer, Glimmerschiefer, Talkschiefer.

Es scheint also, dafs sich diese Verbindung wenn nicht ausschliefslich, so doch vorzugsweise unter Mitwirkung von Wärme bildet, und unter der Voraussetzung, dafs eines von unseren Sumpferzlagern, worin Kalk und Thon vorkommen, einer höheren Temperatur ausgesetzt würde, könnte eine Vertheilung der Bestandtheile, wie wir sie in den norwegischen und schwedischen Eisensteinlagern antreffen, wahrscheinlich seyn. Die Kieselsäure würde mit Eisenoxydul und Kalk den Augit und die Hornblende bilden; der Thon würde

bei Gegenwart von etwas Kali den Feldspath und Glimmer hervorbringen; das Eisenoxyd würde so viel Sauerstoff abgeben, um sich in Magneteisenstein zu verwandeln; die im Sumpferz vorkommende geringe Menge von Titansäure würde Titaneisen und die ganze Reihe von Titanverbindungen bilden, welche den skandinavischen Magneteisenstein zu begleiten pflegen; die Phosphorsäure des Eisens würde mit dem Kalk in Verbindung treten, und die Materialien für die Bildung von Apatit würden dann in so weit vorhanden seyn, dafs noch eine hinreichende Menge entweder von Fluor oder von Chlor hinzukommen mufs, um in die Verbindung eintreten zu können. Hierdurch wurde ich veranlafst, dreibasischen phosphorsauren Kalk mit Kochsalz zusammenzuschmelzen und die Masse langsam abkühlen zu lassen; die geschmolzene Kochsalzmasse war mit Höhlungen erfüllt, und in diesen fanden sich zahlreiche lange, säulenförmige Krystalle von sechsseitiger Gestalt, an denen es aber wegen ihrer Feinheit zu entscheiden unmöglich war, ob sie dem rhombischen Systeme angehören, oder nicht. Durch Auswaschen der also erhaltenen Masse mit Wasser und darauf folgendes Ausziehen mit Essigsäure wurde die durch den Schmelzprocefs gebildete Verbindung rein erhalten und dann bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus :

Chlorwasserstoff	5,61
Kalk	5,80
Phosphorsaurem Kalk	88,07.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt : die geschmolzene Masse wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen, auf ein Filtrum gebracht, darauf noch einmal ausgewaschen, vom Filtrum abgespült, mit Wasser und Essigsäure ausgekocht, auf ein neues Filtrum gebracht und darauf so lange ausgewaschen, bis das abtropfende Waschwasser nicht mehr auf salpetersaures Silberoxyd wirkte. Das Pulver

wurde dann in Salpetersäure aufgelöst, wobei ein wenig Eisenoxyd zurückblieb, welches aus einem nachher näher anzugebenden Grunde hinzugesetzt worden war. Die erhaltene Lösung wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt und nach der Abscheidung des überschüssig hinzugekommenen Silbersalzes mit Ammoniak niedergeschlagen, worauf sich dreibasischer phosphorsaurer Kalk absetzte; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Rest des Kalks mit Oxalsäure abgeschieden und als schwefelsaurer Kalk gewogen. Nach Rammelsberg enthält der Chlor-Apatit zufolge der Berechnung:

5,21 Salzsäure

94,79 Kalk und Phosphorsäure,

während ich 5,61 Salzsäure und 93,87 Kalk und Phosphorsäure gefunden habe. Die analysirte Verbindung hat also die Zusammensetzung des Apatits.

Diese künstlichen Apatite kann man aufserordentlich leicht hervorbringen, wenn man weifsgebrannte Knochen mit Kochsalz zusammen schmilzt, und dabei entsteht eine Verbindung, die eine noch gröfsere Aehnlichkeit mit den in der Natur vorkommenden Apatiten hat, weil sie sowohl Fluor- als auch Chlorcalcium enthält, indem das Fluor dann von der Knochenasche selbst herrührt. Bei der Analyse einer solchen Verbindung bekam ich 3,27 pC. Chlor, woraus also folgt, dafs ungefähr die Hälfte der Verbindung ein Fluor-Apatit ist.

Da ich zur Hervorbringung dieser Verbindung höchstens 1 Pfund Kochsalz mit ¼ Pfund phosphorsaurem Kalk zusammenschmolz, und da man ferner eine verhältnifsmäfsig rasche Abkühlung nicht wohl vermeiden kann, so ist es begreiflich, dafs die Krystalle auch nicht so grofs ausfallen können, um sie einer Messung unterwerfen zu können, wefshalb also die krystallographische Uebereinstimmung noch nicht erwiesen ist, wiewohl sie als sehr wahrscheinlich anzusehen seyn dürfte.

Das specifische Gewicht dieses Apatitpulvers ist 3,069 und die Härte ist so beschaffen, dafs das Pulver eine Flufsspathfläche schwach matt macht, wenn man es mit einem Kork darauf reibt.

Ich habe vorhin bemerkt, dafs ich bei der Bildung des Apatits eine geringe Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd zugesetzt hätte. Dieser Zusatz geschah in der Absicht, um wenn möglich dem Apatit die grüne, blaue oder violette Farbe zu ertheilen, welche er so häufig besitzt. Umfassende Untersuchungen der im Mineralreiche vorkommenden blau gefärbten Stoffe haben nämlich zu dem Resultat geführt, dafs die blaue Farbe in sehr vielen Fällen, namentlich bei den Silicaten und Aluminaten, von phosphorsaurem Eisen abhängig ist, und dafs also der Vivianit das Hydrat der Verbindung ist, welche den Cyanit, Saphirin, Corund, Spinell u. s. w., und folglich auch den Flufsspath und Apatit färbt. Meine Untersuchungen wiesen aus, dafs alle diese Mineralien sowohl Phosphorsäure als auch Eisenoxyd enthalten, und es blieb daher nur noch übrig durch Synthese zu entscheiden, dafs das wasserfreie phosphorsaure Eisenoxyd dieselbe Farbe und färbende Kraft besitzt, wie das Hydrat dieses Salzes. Meiner Ansicht nach konnte diese Frage am leichtesten durch Schmelzen entschieden werden, und um die Bildung von einem pyrophosphorsauren Salz zu vermeiden, wurde 1 Aequivalent gewöhnliches phosphorsaures Natron mit 1 Aequivalent Natron vermischt und die Masse dann der Glühhitze ausgesetzt. Ich wurde dabei nicht wenig überrascht, zu erfahren, dafs dieselbe in allen den Hitzgraden durchaus nicht zum Schmelzen gebracht werden konnte, welche Oefen hervorbringen, worin Stabeisen mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden kann, so dafs die Versuche zur Hervorbringung von phosphorsaurem Eisenoxyd durch doppelte Zersetzung im Schmelzen vollständig mifsglückten. Ich nahm daher meine Zuflucht zum Kochsalz

als Verdünnungs- und Schmelzmittel für diese Gemenge, und vermischte schwefelsaures Eisenoxydul und dreibasisches phosphorsaures Natron mit einer reichlichen Menge von Kochsalz, und setzte diese Mischung einer halbstündigen starken Weifsglühhitze aus. Wenn der Tiegel vollkommen dicht gehalten hatte und die Hitze nicht so lange fortgesetzt gewesen war, dafs sich ein zu grofser Theil von dem Kochsalz verflüchtigt hatte, so zeigte sich die Masse in dem Tiegel gleichförmig und gröfstentheils ungefärbt. Beim Auflösen derselben blieb ein fein auskrystallisirtes Pulver zurück; die Oberfläche der geschmolzenen Masse war mit feinen hochrothen krystallinischen Schuppen bedeckt, während der Theil der geschmolzenen Masse, welche mit den Tiegelwänden in Berührung gewesen war, in der Dicke von 2 bis 3 Linien eine dunkle violette Farbe von der Art besafs, wie man sie bei einigen Flufsspatharten sieht und wie sie Werner veilchenblau nennt. Die Hauptmasse war also ungefärbtes phosphorsaures Eisenoxydul. Auf der Oberfläche, wo der Sauerstoff einen verhältnifsmäfsig freien Zutritt gehabt hatte, war phosphorsaures Eisenoxyd von rother Farbe gebildet worden, und in der Berührung mit den Tiegelwänden, wohin durch die durch die Hitze erweiterten Poren eine geringe Menge von Sauerstoff zu der Masse hatte dringen können, war violett gefärbtes phosphorsaures Eisenoxyduloxyd hervorgebracht worden. Wenn dagegen, was häufig stattfinden kann, der Tiegel einen sehr feinen Rifs bekommt, durch welchen ein Theil der schmelzenden Kochsalzmasse in das Feuer filtrirt, so ist das Verhalten ein ganz anderes. Dann zeigten sich Höhlungen in dem Kochsalz, welche mit schwarzen, metallisch-glänzenden, glimmerartigen Krystallblättern angefüllt waren, welche die gröfste Aehnlichkeit mit der Varietät von Eisenglanz hatten, die man Eisenglimmer zu nennen pflegt.

Dieselben glimmerartigen Krystalle kann man auch ohne Verletzung des Tiegels erhalten, wenn man eine so starke und anhaltende Hitze anwendet, dafs sich der gröfste Theil des Kochsalzes verflüchtigt. Diese glimmerartige Eisenverbindung enthält Phosphorsäure und Eisenoxyduloxyd, aber das quantitative Verhältnifs habe ich noch nicht genauer bestimmt. Es ist auffallend, dafs sich diese krystallisirte Verbindung nur dann bildet, wenn ein Theil des Kochsalzes während des Schmelzens fortgeschafft wird, wenn es also entweder verdampft oder in Verbindung mit einer geringen Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd durch feine Risse des Tiegels fliefst, wonach es also scheint, als ob diese krystallisirte Verbindung nur dann unter dem Zutritt der Luft entsteht, wenn ein Theil des zugesetzten Eisenoxyduls bei ihrer Einwirkung in Eisenoxyd übergeht. Merkwürdig ist es, dafs das ungefärbte phosphorsaure Eisenoxydul, wie es sich durch Schmelzen bei Abschlufs der Luft bildet, beim Waschen mit Wasser wohl eine Oxydation erfährt, aber dabei nicht die blaue Farbe annimmt, welche die weifse phosphorsaure Eisenverbindung in Sümpfen und in einigen Lavapartieen bekommt, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. Es durchläuft bei dem Waschen eine Reihe von Farben, die mit Isabellgelb anfangen und mit Dunkelbraun endigen, ohne dafs sich jemals eine grünliche oder bläuliche Tinte zeigt.

Wenn dagegen die schmelzende Masse durch den Thontiegel dringt, so kommen blaue oder bläulichgrüne Farben zum Vorschein, die sehr characteristisch sind.

Nach diesen Erfahrungen mufs ich es als entschieden betrachten, dafs das phosphorsaure Eisen, besonders in seiner Verbindung mit Thonerde, aber auch mit anderen Stoffen, eine Reihe von Farben hervorrufen kann, deren mittelste eine rein blaue Tinte ist, welche nach der einen Seite allmälig bis in das Dunkelviolette übergeht, welche Farbe wir

zuweilen bei gewissen Varietäten von Flufsspath finden, und auf der anderen Seite bis in das Bläulichgrüne, wie die arendalischen und nordamerikanischen Apatite zeigen. Bei einer weiter schreitenden Oxydation gehen diese von Eisenoxyduloxyden abhängigen Farben in Gelb und Roth über, wie wir dieses namentlich so häufig bei den Varietäten von Cyanit sehen, einem Mineral, dessen blaue Farbe ebenfalls von dem phosphorsauren Eisenoxyd herrührt *).

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchungen, welche hervorzuheben mir noch gestattet seyn möge, bestehen inzwischen darin, dafs sich das Kochsalz bei der Schmelzhitze gegen eine Menge von Verbindungen eben so verhält, wie Wasser in niederen Temperaturen; bald löst es die Stoffe auf und setzt sie in Verbindung mit einem seiner Bestandtheile wieder ab (Apatit), bald nimmt es sie auf und hält sie in seiner Masse vollständig aufgelöst, ohne die Bildung von krystallinischen Formen zuzulassen (phosphorsaures Eisenoxydul), bald erfahren sie nach erfolgter Auflösung darin eine Veränderung, nach welcher sie sich wieder im krystallinischen Zustande ausscheiden (phosphorsaures Eisenoxyduloxyd). Erwägt man nun, dafs das Kochsalz auf der Erde in einer solchen Masse vorkommt, dafs es für jede 1000 Fufs mittlerer Tiefe des Weltmeers ein Lager von ungefähr 10 Fufs über die ganze Erdoberfläche geben würde, so wird es begreiflich, dafs dieses Kochsalz eine grofse und wesentliche Rolle bei der Bildung zahlreicher Substanzen zu der Zeit gespielt haben müsse, wo das Wasser auf der Erdrinde noch nicht verdichtet war. Inzwischen ist es wohl kaum noch einem Zweifel unterworfen, dafs noch viele andere neutrale

---

*) Die blauen Mineralien, worin ich Phosphorsäure und Eisenoxyd gefunden habe, sind Cyanit, Saphirin, Corund, Flufsspath, und aufserdem natürlicherweise Apatit.

Salze, besonders der kohlensaure Kalk, in ihrer Schmelzhitze auf viele verschiedene Stoffe eben so auflösend gewirkt haben, wie Wasser und wie Kochsalz.

Ich habe noch eine andere Reihe von Beobachtungen gemacht, die geognostisches Interesse darbieten. In den Tiegeln, worin das phosphorsaure Eisenoxyd geschmolzen worden war und welche Risse bekommen hatten, durch welche ein Theil des Kochsalzes durchgeflossen war, zeigte die Tiegelmasse selbst merkwürdige Veränderungen. Es zeigten sich in dem gesandeten Thon, woraus der Tiegel besteht, sehr feine Schichtungen, welche an manchen Stellen in eine schieferigen Structur übergingen. Daneben hatten sich feine, in bestimmten Richtungen langgezogene und so geordnete Poren gebildet, dafs sie in Verbindung einer schieferigen Absonderung entsprachen. Diese Höhlungen waren zuweilen leer, häufig auch mit kleinen Blättern von dem glimmerförmigen phosphorsauren Eisenoxyd angefüllt, und das Ganze hatte eine auffallende Aehnlichkeit mit den schieferigen und glimmerigen Gebirgsarten, welche man im Allgemeinen metamorphische nennt, d. h. Gebirgsarten, welche ihre Schichtenbildung dem Absetzen aus Wasser verdanken und nachher durch den Einflufs von Wärme und zuweilen auch durch Hinzufügung von anderen Substanzen eine krystallinische Structur angenommen haben, während ihre Schichtenlagerung unverändert blieb. Die in der Tiegelmasse ausgedrückte Schichtung ist nicht durch Eindringen der Blätter von dem phosphorsauren Eisen entstanden, sondern sie ist dadurch nur deutlich gemacht worden, was sich auch noch dadurch erweist, dafs die an den Blasenhöhlen und dem phosphorsauren Eisenoxyd ausgedrückte Schichtung sich bei allen Tiegeln in gleicher Art zeigte, und welche, wie diefs auf der beiliegenden Tafel dargestellt ist, eine vollkommene

Aufklärung über die Methode giebt, nach welcher der Tiegelfabrikant die Tiegel verfertigt.

In den Figuren 17, 18 und 19 der Tafel sieht man in *(a)* den ersten Klumpen von Thon, wie ihn der Töpfer auf die Scheibe gelegt hat, und welchem die schieferige, bei dem Brennen hervortretende Structur entspricht. Die gebogenen Schichten bei *(b)* verdanken, wie man deutlich sieht, ihre Form einem Druck von Aufsen, und die mit der unteren Fläche des Tiegels parallelen Flächen in *(c)* sind mit der einen Hand des Töpfers hervorgebracht worden, welche er ins Innere des Tiegels hielt, während dieser auf der Scheibe mit dieser gedreht wurde.

In der Fig. 18 bei *(d)* sieht man, wie der Töpfer beim Aufziehen des Tiegels die einzelnen Theile in einer schiefen Richtung nach oben drückte, und diese Ordnung der Theile entspricht auch hier einer Streifung.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dafs der Gneus als ein vollkommen metamorphisches Gebilde auf der Ostseite von Christianiafjord unter dem Alaunschiefer vorkommt, und ich habe mit einer genau durchgeführten quantitativen Analyse dargelegt, dafs das Kali, welches in diesem Gneus-Feldspath enthalten ist, ursprünglich von dem Seewasser herrührt, aus dem die Tangarten dasselbe ausgezogen und späterhin in dem Alaunschiefer, welcher ein Tangschiefer ist, abgesetzt haben. Alle Bestandtheile, welche zur Bildung des Gneuses erforderlich sind, finden sich bereits schon in dem Alaunschiefer, und die Erhitzung, welche sie in einen halbflüssigen Zustand überführt, giebt ihnen nur Gelegenheit, sich nach ihren chemischen Anziehungen zu ordnen. In diesem Experiment dagegen sind neue Bestandtheile hinzugefügt worden, welche in aufgelöster Form die Masse durchdrangen und, indem sie in neue Verbindungen eintraten, haben sie krystallinische Mineralien gebildet, deren Ordnung in der Masse durch die

mechanischen Ausscheidungen bestimmt wurden, welche deutlich stattgefunden haben. Diese Versuche und Beobachtungen vervollständigen meine früheren Arbeiten über die Bildung des Gneuses, und erheben es meiner Meinung nach über jeden Zweifel, dafs auch die krystallinischen Schiefer durch Metamorphose gebildet werden können, wobei ich jedoch nicht in Abrede stellen will, dafs nicht auch in einzelnen Fällen bei einer vollständigen Schmelzung vielleicht Formen in Gebirgsmassen gebildet werden könnten, welche schieferig sind, und welche demnach im höchsten Grade den metamorphischen Gebirgsarten gleichen würden *).

---

*) In voller Anerkennung des Werthes der hier mitgetheilten interessanten Beobachtungen und der daraus gezogenen Folgerungen, wäre doch an die mannigfaltigen Erfahrungen zu erinnern, dafs ein und derselbe krystallisirte Körper auf verschiedenen Wegen, sowohl bei gewöhnlicher als auch in höherer Temperatur gebildet werden kann, wie auch das Vorkommen vieler Mineralien deutlich zeigt. Daubrée erhielt künstlich krystallisirten Apatit durch Glühen von Kalk in dem Dampf von Phosphorchlorid (diese Annalen LXXX, 222). Manrofs erhielt ihn durch Schmelzen von phosphorsaurem Natron mit Chlorcalcium. — Dafs der phosphorsaure Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser und in den Lösungen mehrerer Salze in ansehnlicher Menge löslich ist und daraus krystallisirt erhalten werden kann, ist bekannt (Boedeker in diesen Annalen LXIX, 206). Die auf letztere Weise gebildeten Krystalle waren freilich ein anderes Salz, sie enthielten Krystallwasser und kein Chlorcalcium. Auf ähnliche Weise ist aber vielleicht aller erdige sogenannte Apatit entstanden, der wahrscheinlich, wie auch schon Bromeis von dem von ihm beschriebenen Osteolith gezeigt hat (diese Annalen LXXIX, 1), von dem eigentlichen Apatit getrennt werden mufs. Darwin beobachtete auf der Insel Fernando de Noronha an der Ostküste von Südamerika auf Granit eine weifse Incrustation von phosphorsaurem Kalk, entstanden durch Auslaugung aus einem darüber befindlichen Lager von Guano.

Was die in dieser Abhandlung erwähnten Farben betrifft, so möchte es doch noch zweifelhaft bleiben, ob sie in allen angegebenen Fällen von phosphorsaurem Eisen herrühren. Namentlich gilt diefs für die verschiedenen ausgezeichneten Farben des Flufsspaths,

Ueber die Berechnung der Axenwinkel zweiaxiger Krystalle;

von *F. Zamminer.*

Als vor einiger Zeit Herr Wilde *) nachzuweisen bestrebt war, warum Rudberg in seiner Arbeit über den Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle die wünschenswerthe Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht erhalten konnte, theilte ich in diesen Annalen **) einige kurze Bemerkungen über denselben Gegenstand mit. Der Hauptzweck derselben war, darauf hinzuweisen, dafs eine Formel, wie diejenige für Berechnung des Axenwinkels aus den characteristischen Brechungsverhältnissen, nur unsichere Resultate liefern könne, da nur Differenzen von beobachteten Werthen in dieselben eingehen, welche ohnediefs nur wenig von einander verschieden sind. Dieser Umstand war von Wilde übersehen oder doch nicht erwähnt worden, während Herr Heufser denselben Betrachtungen eine Seite seiner neueren Arbeit (Pogg. Ann. LXXXIX, 537) über denselben Gegenstand widmet.

Allerdings habe ich bezüglich der Anwendung der geeigneten Formel, wie ich Herrn Wilde ***) gegenüber gern

---

die beim Glühen verschwinden und wahrscheinlich von organischen Materien herrühren. Auch können die öfters vorkommenden Flufsspathkrystalle, die Wassertropfen mit Luftblasen eingeschlossen enthalten, nicht aus feurig geschmolzenem Zustand entstanden seyn. Das Färbende scheint von ähnlicher Natur zu seyn, wie das intensive Grün grüner Diamanten, welches bei schwacher Glühhitze braun wird (diese Annalen XLI, 346). D. R.

*) Pogg. Ann. LXXX, 325.

**) Diese Annalen LXXVI, 121.

***) Vergl. dessen Notiz in diesen Annalen LXXXVIII, 124.

einräume, einen Irrthum mit Brewster und Rudberg getheilt; allein der Gewinn, welcher für die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung daraus erwachsen ist, dafs anstatt der Formel für den Winkel der Strahlenaxen diejenige für den Winkel der wahren optischen Axen zur Anwendung kam, war ein verhältnifsmäfsig geringer. Insbesondere aber hat Herr Wilde Unrecht, mir vorzuwerfen, dafs ich das für den Arragonit von ihm erzielte Resultat unerwähnt gelassen habe. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist in diesem Falle ohnehin nur dadurch eine scheinbar vollständige geworden, dafs Herr Wilde bei dem aus der goniometrischen Bestimmung abgeleiteten Axenwinkel noch einen Brewster'schen Brechungscoëfficienten zuzog, während er für die Berechnung aus den Brechungsverhältnissen nur die Rudberg'schen Coëfficienten anwendete, ein gewifs nicht zu rechtfertigendes Verfahren. Ich glaube, Herr Wilde hätte um so mehr von dem gedachten Vorwurfe abstehen können, als er in seiner Abhandlung nirgends erwähnt, dafs der eigentliche Gegenstand derselben bereits vor geraumer Zeit von Neumann (Pogg. Ann. XXXIII, 257), wie Herr Heufser sich ausdrückt, „zum erstenmal erledigt worden ist".

Untersuchungen über die Einwirkung des Chlorcyans auf die zusammengesetzten Ammoniake; von *Cahours* und *Cloëz* *).

In seiner schönen Arbeit über das Anilin zeigte Hofmann, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Base

*) Compt. rend. XXXVIII, 354.

und des gasförmigen Chlorcyans sich nur Ein Product bildet, nämlich das salzsaure Salz einer Base, welche das zweifache Aequivalent des Anilins enthält, worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Cyan ersetzt ist; Hofmann bezeichnete diese Base als *Melanilin*.

Dieser Vorgang erklärt sich leicht nach der folgenden Gleichung :

$$2\ C_{12}H_7N + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ \underset{\text{Melanilin.}}{C_{24}H_{13}(C_2N)\ N_2}$$

Cloëz und Cannizzaro zeigten ihrerseits, dafs man bei dem Einleiten von sorgfältig getrocknetem Ammoniak und von eben solchem Chlorcyan in vollkommen wasserfreien Aether zwei Producte erhält, nämlich Chlorammonium, welches sich abscheidet, und Cyanamid, welches in dem Aether gelöst bleibt und daraus bei der Destillation der Lösung im Wasserbade abgeschieden werden kann.

Die Bildung dieser beiden Producte erklärt sich nach der Gleichung :

$$2\ NH_3 + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ NH_3 + \underset{\text{Cyanamid.}}{NH_2\ (C_2N)}$$

Diese Thatsachen liefsen es interessant erscheinen, zu untersuchen, ob sich das Ammoniak anders verhalte als die zusammengesetzten Ammoniake, oder ob im Gegentheil das Anilin ein ausnahmeweises Verhalten zeige. In der Absicht, diese Frage zu entscheiden, wurden die folgenden Untersuchungen unternommen, deren Resultate wir hier kurz angeben wollen.

Leitet man reines und wohlgetrocknetes gasförmiges Chlorcyan in eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether, die man durch Umgeben des Gefäfses mit Eis kalt erhält, so bildet sich bald ein krystallisirter Niederschlag, dessen Menge allmälig zunimmt und welcher nichts anderes als sehr reines salzsaures Anilin ist. Wird die ätherische Lösung, nachdem sie von den ausgeschiedenen Krystallen durch Filtriren voll-

ständig befreit ist, der Destillation im Wasserbade unterworfen, so geht der Aether vollständig über, unter Zurücklassung einer zähen Masse, die beim Erkalten fest wird. Diese letztere ist röthlich und gleicht im äufseren Ansehen dem Colophonium, dessen Zerreiblichkeit, muschligen Bruch und Durchsichtigkeit sie besitzt. Durch Hitze wird sie gänzlich zersetzt, unter Bildung verschiedenartiger Producte. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen oder ätherischen Lösung bildet sich sogleich eine zähe Substanz, welche nach und nach krystallinisch wird; sie ist der Anilin-Harnstoff.

Bei der Analyse ergab diese Verbindung die folgenden Resultate :

I. 0,420 Substanz gaben 0,198 Wasser und 1,092 Kohlensäure.

II. 0,461 derselben Substanz gaben 0,215 Wasser und 1,234 Kohlensäure.

III. 0,516 Grm. Substanz gaben 106 CC. feuchtes Stickgas bei 14° und $0^{m},761$ Barometerstand.

Auf 100 berechnet :

	gefunden			berechnet		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	70,91	71,13	—	C_{14}	84	71,18
Wasserstoff	5,23	5,17	—	H_6	6	5,08
Stickstoff	—	—	24,15	N_2	28	23,74
					118	100,00.

Das Anilin verhält sich somit unter diesen Umständen genau in derselben Weise wie das Ammoniak. In der That ist :

$$2\ C_{12}H_7N + C_2N,\ Cl = Cl\,H,\ C_{12}H_7N + \underset{\text{Cyananilid.}}{C_{12}H_6N\,(C_2N)}$$

Erhitzt man einige Zeit lang eine Mischung gleicher Aequivalente von salzsaurem Anilin und Cyananilid, die in

Alkohol gelöst sind, so erhält man ein krystallisirtes Product, aus welchem Ammoniak nicht mehr eine flüssige Substanz ausscheidet, sondern einen festen Körper von allen Eigenschaften des Melanilins. Das Melanilin ist mithin zu betrachten als eine gepaarte Verbindung von Anilin und Cyananilid, die jedesmal dann entsteht, wenn die Temperatur bei der Einwirkung sich erhöht.

Das Toluidin und das Naphtalidam ergaben ganz ähnliche Resultate, wie das Anilin.

Das Aethylanilin giebt, in derselben Weise behandelt, salzsaures Aethylanilin und eine farblose Flüssigkeit, die ohne Zersetzung flüchtig ist, bei 271° siedet, und deren Zusammensetzung ausgedrückt ist durch die Formel:

$$C_{18}H_{10}N_2 = C_{16}H_{10}N\ (C_2N),$$

welche Verbindung somit als *Cyanäthylanilid* zu betrachten ist. Dieser Körper verhält sich wie eine schwache Base; sein salzsaures Salz bildet mit dem Platinchlorid eine Verbindung, die in sehr schönen dicken orangerothen Prismen krystallisirt.

Das Methylanilin und das Amylanilin verhalten sich in ganz ähnlicher Weise.

Die Verbindungen, welche sich von dem Ammoniak durch Substitution von zwei Aequivalenten einer binären Atomengruppe, wie Aethyl, Methyl, Phenyl, an die Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff ableiten, verhalten sich demnach wesentlich verschieden von denen, in welchen nur Ein Aequivalent Wasserstoff substituirt ist, sofern die dem Cyanamid entsprechenden Verbindungen der ersteren ohne Zersetzung flüchtig sind.

Nachdem diese Thatsachen festgestellt waren, erschien es von Wichtigkeit, von demselben Gesichtspunkte aus die von Wurtz und Hofmann entdeckten merkwürdigen Ver-

bindungen zu untersuchen, die dem Ammoniak noch näher stehen als das Anilin.

Wir haben sechs solcher Verbindungen untersucht, nämlich einerseits das Methylamin, das Aethylamin und das Amylamin, die uns ähnliche Verbindungen ergaben wie das Ammoniak und das Anilin, und andererseits das Diäthylamin, das Methyläthylamin und das Diamylamin, die sich in ähnlicher Weise wie das Aethylanilin verhielten.

Die so entstehenden Verbindungen sind schwache Basen, die sich mit concentrirten Säuren unter Bildung von Verbindungen vereinigen können, welche durch einen Ueberschufs von Wasser zersetzt werden.

Die im Vorstehenden angeführten Thatsachen zusammengenommen zeigen, dafs das Ammoniak und die von ihm durch Substitution binärer Atomengruppen (Methyl, Aethyl, Amyl u. a.) an die Stelle von Wasserstoff sich ableitenden Basen mit gasförmigem Chlorcyan eine Einwirkung hervorbringen, die sich durch die allgemeine Formel:

$$2\ C_mH_nN + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ C_mH_nN + C_{m+2}H_{n-1}N_2$$

ausdrücken läfst.

So z. B.:

$$2\ C_2H_5N + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ C_2H_5N + C_4H_4N_2$$

Cyanmethylamid.

$$2\ C_4H_7N + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ C_4H_7N + C_6H_6N_2$$

Cyanäthylamid.

$$2\ C_{10}H_{13}N + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ C_{10}H_{13}N + C_{12}H_{12}N_2$$

Cyanamylamid.

$$2\ C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{C_4H_5}N + C_2N,\ Cl = Cl\ H,\ C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{C_4H_5}N + C_{10}H_{10}N_2$$

Cyandiäthylamid.

Die Wärme wirkt auf das Cyanmethylamid, das Cyanäthylamid und das Cyanamylamid in einer Weise verändernd ein, welche wir hier nur für das Cyanäthylamid kurz angeben wollen, da die andern homologen Verbindungen sich ganz entsprechend verhalten.

Wird das Cyanäthylamid im Oelbade einer behutsamen Destillation unterworfen, so zeigt sich gegen 180° eine sehr lebhafte Einwirkung; es geht eine reichliche Menge einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit von eigenthümlichem cyanartigem Geruch über, während in der Retorte eine zähe amberfarbige Substanz zurückbleibt, die bei dem Erkalten vollständig fest wird und bei einer über 300° liegenden Temperatur ohne Zersetzung überdestillirt werden kann.

Das flüchtige Product und die feste Substanz scheinen in nahezu gleich grofsen Mengen sich zu bilden.

Die letztere ist eine schwache Base, die mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung bilden kann. Diese Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in Wasser kaum, in Alkohol namentlich in der Wärme sehr leicht lösliches Doppelsalz, welches sich bei dem Erkalten und Verdunsten dieser Lösung in Form schöner Schuppen von gelber, schwach ins Orangerothe ziehender Farbe abscheidet.

Die Analysen des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes führen für die Zusammensetzung der festen Substanz zu der Formel $C_8H_6N_4$.

Das flüssige Product siedet constant und ohne Zersetzung bei 190°, scheint nicht fähig zu seyn, bestimmte Verbindungen mit Säuren bilden zu können und zerlegt sich unter der Einwirkung derselben wie unter der von Alkalien zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin. Die Analyse dieser Flüssigkeit und die Bestimmung ihrer Dampfdichte führen zu der Formel $C_{10}H_{10}N_2$, entsprechend 4 Volumen Dampf.

Die Zersetzung dieser flüssigen Substanz durch Kalihydrat läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$C_{10}H_{10}N_2 + 2KO + 4HO = 2(CO_2, KO) + NH_3 + \underbrace{C_4H_5(C_4H_5)N}_{\text{Diäthylamin.}}$$

Die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2 = C_8H_{10}N\ (C_2N)$ wäre Cyandiäthylamid.

Bei dem Einleiten eines Stromes von gasförmigem Chlorcyan in eine Lösung von Diäthylamin in wasserfreiem Aether, bis diese Nichts mehr aufnahm, erhielten wir in der That eine Verbindung von denselben Eigenschaften, wie die der eben beschriebenen.

Das Methyläthylamin verhielt sich in entsprechender Weise wie das Diäthylamin, und gab ein bei 175 bis 176° ohne Zersetzung flüchtiges Product.

Die Spaltung des Cyanäthylamids in die beiden genannten Producte erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$3\ C_6H_6N_2 = C_8H_8N_4 + C_{10}H_{10}N_2.$$

Versuche, welche wir mit dem Thialdin, dem Furfurin und anderen sauerstoffhaltigen Basen anstellten, zeigten uns, dafs das Chlorcyan sich gegen diese Basen ebenso verhält, wie gegen die von dem Ammoniak sich ableitenden.

Indem wir hier die Mittheilung der Resultate unserer Untersuchung schliefsen, wollen wir noch ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung des Chlorcyans kennen lehren. Dieses besteht darin, dafs man in einen etwa 6 Liter fassenden Ballon 100 Gramm Cyanquecksilber und 4 Liter Wasser bringt, welches man bei 0° mit Chlor sättigt. Es bildet sich dann eine ziemlich grofse Menge Chlorhydrat, welches innerhalb 24 Stunden auf das Cyanquecksilber vollständig einwirkt, unter Bildung von Chlorquecksilber und Chlorcyan, das gelöst bleibt. Bringt man die mit Chlorcyan gesättigte Flüssigkeit in einen Kolben, welchen man mittelst 2 oder 3 Kohlen erwärmt, so entwickelt sich das Gas, meistens noch mit etwas Chlor verunreinigt, von welchem man es leicht durch Ueberleiten über Kupferspäne befreit, die das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vollständig absorbiren, ohne auf das Chlorcyan einzuwirken, welches man dann über Chlorcalcium leitet, um es zu trocknen.

Ueber das Vorkommen der Aconitsäure in Delphinium Consolida L. (Rittersporn);

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Die Aconitsäure wurde zuerst von Peschier beobachtet, der sie aus Aconitum Napellus darstellte. Bennerscheidt, der sie untersuchte und aufserdem ihr Vorkommen in Aconitum Stoerkianum entdeckte, lehrte sie zuerst als eine eigenthümliche Säure kennen. Sie kommt ferner vor in Equisetum fluviatile und E. limosum, worin sie Braconnot fand, der sie zuerst als Equisetsäure aufführte, bis später die Identität dieser Säure mit der Aconitsäure dargethan wurde. Bekanntlich machte dann Berzelius auf die Relation aufmerksam, welche zwischen der Aconitsäure und der Citronensäure besteht und dafs jene sich zu dieser wie die Fumarsäure zur Aepfelsäure verhalte, nachdem früher Robiquet gezeigt, dafs bei der trockenen Destillation der Citronensäure Aconitsäure erhalten werde.

Die nahe systematische Verwandtschaft zwischen Aconitum und Delphinium machte es mir wahrscheinlich, dafs auch von dieser Gattung die Aconitsäure werde producirt werden. Bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen wird man selten irre gehen, wenn man von der äufseren Aehnlichkeit verwandter Pflanzen auf eine gleiche Lebensthätigkeit schliefst. Die Untersuchung wurde mit dem Kraute und zwar nach abgelaufener Blüthezeit vorgenommen. Es wurde ausgeprefst und der Saft zur Abscheidung des Blattgrüns und des Eiweifses ungefähr ¼ Stunde gekocht. Nachdem colirt war wurde der Kalk mit oxalsaurem Kali abgeschieden und das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd in hinreichender Menge

versetzt. Das Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und diese beiden letzten Operationen so oft wiederholt, bis eine ziemlich farblose Lösung erzielt war. Jedenfalls ist es besser, den Saft zuerst so weit einzuengen, dafs der aconitsaure Kalk krystallisirt, und diesen dann weiter zu verarbeiten. Es hält sonst aufserordentlich schwer, die färbenden Substanzen zu beseitigen, und selbst bei einer längeren Behandlung mit Kohle konnte ich meinen Zweck nur unvollständig erreichen.

Die zur Trockene verdampfte Flüssigkeit wurde mit Aether behandelt, wo dann beim Verdunsten die Aconitsäure in den ihr eigenthümlichen warzenförmigen Bildungen krystallisirte. Die Krystalle zeigten sich aufser in Aether, wobei der gröfste Theil an der Gefäfswand efflorescirte, in Weingeist und Wasser sehr leicht löslich. In einem Glaskölbchen erhitzt gaben sie, mit Zurücklassung einer voluminösen Kohle, Tropfen, welche krystallinisch erstarrten (Itaconsäure).

0,0825 Grm. des Silbersalzes wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt. Erhalten wurden 0,0712 Grm. Chlorsilber, worin 0,0535 Silber, entsprechend 0,0574 Silberoxyd. In dem Salze waren mithin 69,57 pC. Silberoxyd enthalten. Die berechnete Menge fordert 69,21 pC. Die Differenz in den Zahlen erklärt sich aus oben erwähntem Umstande, dafs es ungemein schwierig war, die Säure frei von färbenden Verunreinigungen zu erhalten.

Analyse von fossilem Elfenbein;
von *Demselben*.

Eine Analyse von fossilem Elfenbein wurde bereits von Herrn v. Bibra in seinem ausgezeichneten Werke über die Knochen *) bekannt gemacht. Da es dem Verfasser nicht möglich war, die Rinde von dem Zahnknochen zu isoliren, so bezieht sich seine Analyse auf ein Gemenge von beiden Substanzen. Durch die Güte des Herrn Geh. Hofr. Hausmann erhielt ich fossiles Elfenbein, bei welchem durch die Verwitterung die innere Masse von der Zahnrinde aufs Vollständigste getrennt war, so dafs beide Theile sehr wohl für sich analysirt werden konnten.

Ueber den Fundort kann ich leider nichts weiter angeben, als dafs dasselbe aus Rufsland stammt.

Der verwitterte Zahnknochen hatte eine vollkommen weifse Farbe, war sehr locker und leicht zu einem feinen Mehl zu pulverisiren. Es hatte sich seine Structur dahin verändert, dafs er aus concentrisch über einander gelagerten Schichten bestand. Beim Durchbrechen sprangen die Stücke nach diesen Schichtungsflächen sehr leicht ab.

Die Zahnrinde hatte ungleich mehr ihre ursprüngliche Härte und Festigkeit beibehalten. Sie zu pulvern gelang erst, nachdem die organischen Substanzen durch Glühen zerstört waren. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure blieb eine bedeutende Menge Knorpel zurück. Während sie auf der inneren concaven Fläche fast weifs aussah, hatte sich auf der äufseren eine braunroth gefärbte dünnblätterige Schicht gebildet. Es war aus dem Boden eingedrungenes Eisenoxyd, was diese Färbung hervorbrachte.

---

*) v. Bibra, chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne, S. 350.

Analyse des Zahnknochens.

Phosphorsaure Kalkerde	67,94
Phosphorsaure Magnesia	1,93
Kohlensaure Kalkerde	18,45
Eisenoxyd	Spuren
Wasser	6,26
Organische Substanz	6,38
	100,96
Organische Substanz	6,38
Unorganische Substanz	94,58
	100,96.

Analyse der Zahnrinde.

Phosphorsaure Kalkerde	47,51
Phosphorsaure Magnesia	0,53
Kohlensaure Kalkerde	10,83
Eisenoxyd	1,63
Thonerde	0,72
Kieselerde	0,24
Fluorcalcium	1,24
Wasser	9,63
Organische Substanz	28,57
	100,90
Organische Substanz	28,57
Unorganische Substanz	72,33
	100,90.

Ueber oxalsaure Salze von Baryt und Strontian; von *Demselben*.

Je nachdem man zu überschüssiger Oxalsäure eine Lösung von Chlorbarium oder zu einer concentrirten Chlor-

bariumlösung sehr wenig Oxalsäure setzt, scheiden sich zwei verschiedene Salze aus, die schon in ihrer Krystallform von einander abweichen. In ihrer Zusammensetzung sind sie eben so wohl unter einander, als von dem neutralen Salze verschieden.

Die Entstehung des ersten Salzes wurde schon von Gmelin beobachtet. Man kann es bei langsamer Ausscheidung in schönen, mehrere Linien langen, spiefsigen Krystallen erhalten. Der Analyse nach, die Bérard anstellte, mufste es saurer oxalsaurer Baryt seyn. Indessen bezweifelt Graham, dafs es ein solches Salz gebe. Dem angeblich sauren Salze hänge noch freie Oxalsäure an, die man durch Waschen mit kaltem Wasser entfernen könne, und es bleibe dann das neutrale Salz zurück. Diese Ansicht scheint mir unrichtig zu seyn. Ich habe das fragliche Salz nach sorgfältigem Pressen und Trocknen analysirt und gefunden, dafs es dennoch die Zusammensetzung des sauren Salzes hat. Es löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, wird aber auf Zusatz von Weingeist wieder gefällt.

0,2035 Grm. des Salzes, bei 120° getrocknet, wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Erhalten wurden 0,1450 schwefelsaurer Baryt, worin 0,0952 Baryt enthalten sind. Das Salz enthielt demnach 46,78 pC. Baryt. Die Berechnung erfordert 45,94 pC. Baryt nach der Formel : $HO, C^2O^3 + BaO, C^2O^3 + aq$.

Das zweite eben erwähnte Salz bildet sehr kleine, nicht mit blofsem Auge erkennbare Krystalle. Unter dem Mikroscope sieht man sehr regelmäfsige, scharfkantige Prismen. Die Abscheidung erfolgt sofort, nach dem Vermischen der Lösungen. Das Salz ist in Wasser ebenfalls schwer löslich.

0,4990 Grm. des Salzes gaben 0,4955 schwefelsauren Baryt. Darin sind enthalten 0,3253 Baryt, also 65,18 pC.

Das Salz wird also die Formel : 2 (BaO, C^2O^3)+HO haben, welche 65,38 pC. Baryt fordert.

Eine Lösung von salpetersaurem Strontian liefert auf die eine wie auf die andere Weise mit Oxalsäure Krystalle, die in ihrer Form durchaus gleich sind. Sie stellen unter dem Mikroscop besehen sehr schöne klare Quadratoctaëder dar. Das Salz hat keine pulverige, sondern eine, schon mit blofsen Augen wahrnehmbare krystallinische Beschaffenheit.

0,4605 Grm. des Salzes bei 120° getrocknet gaben 0,3669 schwefelsauren Strontian, worin 0,2096 Strontian enthalten sind, also 45,13 pC. Die Formel : SrO, C^2O^3 + 3 HO erfordert 45,12 pC. Strontian. Es ist durch die letzte Analyse zugleich erwiesen, dafs, was bis jetzt noch unentschieden war, auf dem angegebenen Wege das saure oxalsaure Strontiansalz nicht entsteht.

Weitere Untersuchungen über die Amide;

von *Gerhardt* und *Chiozza* *).

Wir zeigten in einer früheren Mittheilung **), dafs die Amide der einbasischen Säuren durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft 1 oder 2 Atome Wasserstoff gegen sauerstoffhaltige Atomgruppen, wie Benzoyl, Cumyl, Salicyl u. a., auswechseln können, so dafs neue Amide entstehen, welche wir als *secundäre* und *tertiäre* bezeichneten. Diese Benennungen sollen daran erinnern, dafs die so bezeichneten Substanzen als 1 Atom Ammoniak, NH_3, betrachtet

*) Compt. rend. XXXVIII, 457. In dieser Mittheilung ist Gerhardt's Schreibweise der Formeln beibehalten.

**) Diese Annalen LXXXVII, 296.

werden können, in welchem 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt sind; wir haben in entsprechender Weise als *primäre* Amide die schon früher bekannten Verbindungen bezeichnet, in welchen nur 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein solches Radical vertreten ist. Das Verfahren, nach welchem wir alle diese Amide erhalten, scheint uns aufser Zweifel zu setzen, dafs sie sich eben so bestimmt von dem Typus Ammoniak ableiten, wie die organischen Basen, deren Bildungsweise auch ganz dieselbe ist. Die Amide stehen offenbar zu den Basen in derselben Beziehung, wie die sauren Oxyde zu den basischen Oxyden. Nach der Lavoisier'schen Nomenclatur wären die Amide und die Basen zu den *Azotüren* zu zählen; das Aethylamin wäre das Azotür von Aethyl und Wasserstoff, das Benzamid das Azotür von Benzoyl und Wasserstoff.

Um die Beweise für diese Anschauungsweise zu vervollständigen, blieb noch übrig, einige Versuche über die Amide der zweibasischen Säuren anzustellen, welche unter den Benennungen der *Diamide*, der *Imide* und der *Aminsäuren* bekannt sind. Die vorliegende Mittheilung betrifft vorzugsweise diese drei Arten Amide.

Wie wir schon früher dargelegt haben, besteht das Characteristische der zweibasischen Säuren, wie der Oxalsäure, der Kohlensäure, der Bernsteinsäure u. a., darin, untheilbare Atomgruppen zu enthalten, welche nicht mit 1 sondern mit 2 Atomen Wasserstoff äquivalent sind. Das Succinyl $C_4H_4O_2$ z. B. ersetzt immer 2 Atome Wasserstoff.

Leitet sich nun das Bernsteinsäurehydrat in der Art von 2 Atomen Wasser ab, dafs 2 Atome Wasserstoff desselben durch 1 Atom Succinyl vertreten sind; leitet sich das Chlorsuccinyl, welches wir vor einiger Zeit beschrieben *), in der

*) Diese Annalen LXXXVII, 293.

Art von 2 Atomen Chlorwasserstoff ab, dafs hierin 2 Atom Wasserstoff durch dasselbe Radical vertreten sind : so hat man nach dieser Anschauungsweise das Succinamid von 2 Atomen Ammoniak abzuleiten, worin 2 Atome Wasserstoff in derselben Weise ersetzt sind :

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ $N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_4\end{matrix}\right.$

Bernsteinsäurehydrat. Chlorsuccinyl. Succinamid.

Die Erfahrung zeigt auch, dafs — ebenso wie die zwei Typen-Atome Wasser, H_4O_2, von welchen das Bernsteinsäurehydrat sich ableitet, sich durch die Einwirkung der Wärme zu 1 Atom Wasser und 1 Atom wasserfreier Bernsteinsäure spalten — sich die zwei Typen-Atome Ammoniak, N_2H_6, von welchen das Succinamid sich ableitet, durch die Einwirkung der Wärme zu 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Succinimid spalten. Die Imide stehen mithin zu den Diamiden gewissermafsen in derselben Beziehung, wie die wasserfreien Säuren zu den Säurehydraten; sie stellen ohne Zweifel secundäre Amide vor. In der That ist

$C_4H_4O_2\} O$ $N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right.$

Wasserfr. Bernsteinsäure. Succinimid.

Was die Aminsäuren betrifft, so läfst sich leicht einsehen, wie sie abzuleiten sind, wenn man die Art, wie sie sich bilden und umwandeln, betrachtet : die Imide geben Aminsäuren, indem sie bei dem Kochen mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit die Elemente des Wassers aufnehmen; die Aminsäuren geben wiederum Imide, indem sie bei der Einwirkung der Wärme die Elemente des Wassers verlieren. Dieses sind, wie man sieht, Eigenschaften, wie sie den vom Ammoniumoxydhydrat ($NH_4 + H_2O$) sich ableitenden Körpern zukommen. Die Succinaminsäure ist somit zu betrachten als das Hydrat eines Ammoniums, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Succinyl ersetzt sind :

$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}N(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}N(C_4H_4O_2)H_2\\H\end{matrix}\right\}O$
Ammonium-hydrat.	Tetráthylammonium-hydrat.	Succinaminsäure.

Nach Feststellung dieser Principien wird man leicht die Constitution der neuen Verbindungen begreifen, welche wir jetzt besprechen wollen. Diese Verbindungen wurden erhalten entweder durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft mittelst eines negativen Chlorürs und eines primären oder secundären Amids, oder durch solche Zersetzung zwischen zwei primären Amiden, die zusammen nach äquivalenten Gewichtsmengen erhitzt wurden; dieses letztere Verfahren ist neu, und scheint uns einer allgemeineren Anwendung zur Darstellung vieler Amide fähig zu seyn.

Unter den Verbindungen, welche wir hier kennen lehren werden, findet man unter einander Amide von einbasischen und Amide von zweibasischen Säuren. Da die jetzt gebräuchliche Nomenclatur zu schwerfällig ist, um auf so complicirte Verbindungen angewendet zu werden, und aufserdem diese Nomenclatur nicht mit den in der unorganischen Chemie befolgten Regeln in Einklang steht, ziehen wir es vor, alle diese Amide als *Azotüre* oder *Diazotüre* zu bezeichnen, je nachdem sie sich von 1 oder von 2 Atomen Ammoniak (Azotür des Wasserstoffs) ableiten.

Das Azotür von Succinyl und Sulfophenyl

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_6H_5SO_2\end{matrix}\right\} = C_{10}H_9NSO_4$$

ist eine in schönen Nadeln krystallisirende Substanz, welche manchmal 2 bis 3 Centimeter lang sind und sich in kaltem Alkohol nur wenig lösen. Diese Verbindung ist als ein tertiäres Amid zu betrachten, obgleich sie nur zwei sauerstoffhaltige Atomgruppen einschliefst; aber, wie wir schon her-

vorgehoben haben, das Succinyl $C_4H_4O_2$ ist mit 2 Atomen Wasserstoff äquivalent.

Was dieses Amid von den secundären Amiden unterscheidet, welche 2 einatomige Radicale enthalten, ist der Umstand, dafs die secundären Amide sich leicht in Ammoniak lösen, während das Azotür von Succinyl und Sulfophenyl sich darin nur allmälig und *unter Aufnahme der Elemente des Wassers* auflöst, so dafs es dabei das Ammoniaksalz der entsprechenden Amidsäure hervorbringt :

$$N\,(C_4H_4O_2)\,(C_6H_5SO_2)\left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}O = C_{10}H_{14}N_2SO_5,$$

welches Salz in Nadeln krystallisirt, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol weniger löslich sind.

Die tertiären Amide, welche Silber enthalten — wie das in unserer letzten Mittheilung beschriebene Azotür von Benzoyl, Sulfophenyl und Silber

$$N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Ag\end{matrix}\right\} = C_{13}H_{10}AgNSO_3,$$

oder das damit homologe *Azotür von Cumyl, Sulfophenyl und Silber*, welches wir gleichfalls erhalten haben — lösen sich auch in Ammoniak, aber ohne die Elemente des Wassers dabei aufzunehmen. Es bilden sich dann wahre Diamide. So haben wir das *Diazotür von Benzoyl, Sulfophenyl, Silber und Wasserstoff* dargestellt :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Ag\\H_2\end{matrix}\right\} = C_{13}H_{12}AgN_2SO_3,$$

welches in prächtigen monoklinometrischen Prismen krystallisirt, die in Wasser nur wenig löslich, in Ammoniak sehr löslich sind.

Wir haben ebenso das *Diazotür von Cumyl, Sulfophenyl, Silber und Wasserstoff* dargestellt :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_6H_5SO_2\\Ag\\H_2\end{matrix}\right\} = C_{16}H_{18}AgN_2SO_3,$$

welches in perlmutterglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Endlich haben wir Diamide hervorgebracht, in welchen aller Wasserstoff des Typus durch organische Atomgruppen ersetzt ist. Hierher gehört das *Diazotür von Succinyl* oder *Trisuccinamid* :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\} = C_{12}H_{12}N_2O_6,$$

welches in kleinen dreiseitigen Blättchen krystallisirt, die bei etwa 83° schmelzen, in Aether nur wenig löslich, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Wir haben auch das *Diazotür von Succinyl, Benzoyl und Sulfophenyl* erhalten, welches in kleinen, über 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und dessen Zusammensetzung :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_7H_5O\\C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\C_6H_5SO_2\end{matrix}\right\} = C_{30}H_{24}N_2S_2O_8$$

es wohl als das complicirteste unter den jetzt bekannten Amiden erscheinen läſst, dessen Darstellung uns in überzeugender Weise die Richtigkeit der Theorie zu beweisen scheint, welche wir über die Constitution der Amide aufgestellt haben.

Wir beschränken uns in der Aufzählung der von uns dargestellten neuen Verbindungen auf die vorstehenden; wir könnten in der That diese Zahl nur durch unerhebliche Abänderungen vermehren, indem wir andere Radicale an die Stelle des Wasserstoffs in dem Typus Ammoniak setzten, und

die Zahl dieser Abänderungen liefse sich nach den von uns angewendeten Verfahren leicht vergröfsern.

In einer demnächstigen Mittheilung werden wir specieller auf die Aminsäuren eingehen, wie auch auf die Hydramide, welche bei der Einwirkung der Aldehyde auf das Ammoniak entstehen.

Valeraldin, eine schwefelhaltige Base aus dem Valeral-ammoniak;

von *F. Beifsenhirtz.*

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Limpricht untersuchte ich das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zum Valeral-ammoniak. Die Voraussetzung, dafs sich eine dem von Wöhler und Liebig *) entdeckten Thialdin entsprechende Base bilden würde, fand ich vollkommen bestätigt, wie die folgenden Versuche zeigen werden.

Das Valeralammoniak wurde in Wasser vertheilt, etwas Ammoniak zugefügt und dann ein Strom Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Die Krystalle verschwanden allmälig und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte sich die basische Verbindung in Form eines dickflüssigen Oels an.

Dasselbe besitzt einen nicht sehr starken, unangenehmen Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, reagirt alkalisch, wird nicht fest in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee, verflüchtigt sich beim Erhitzen scheinbar ohne Zersetzung.

---

*) Diese Annalen LXI, 1.

Die Zusammensetzung dieser Base ist :

$$C_{20}H_{21}NS_4$$

und ihre Bildung aus Valeralammoniak analog der des Thialdins aus Aldehydammoniak :

$$\underbrace{3\,(C_4H_4O_2,\ NH_3)}_{\text{Aldehydammoniak}} + 6\ HS = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin}} + 6\ HO + 2\ NH_4S$$

$$\underbrace{3\,(C_{10}H_{10}O_2,\ NH_3)}_{\text{Valeralammoniak}} + 6\ HS = \underbrace{C_{30}H_{31}NS_4}_{\text{Valeraldin.}} + 6\ HO + 2\ NH_4S$$

Da sie im isolirten Zustande schwierig rein zu bekommen ist und ich nur über etwa 2 Grm. zu verfügen hatte, so zog ich vor, die salzsaure Verbindung der Analyse zu unterwerfen.

Salzsaures Valeraldin. — Das erwähnte Oel erstarrt beim Uebergiefsen mit Salzsäure; die feste Masse ist löslich in heifsem Weingeist, woraus sie in Form weifser Nadeln krystallisirt. — Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässerigen Lösung anfangs Chlorsilber, das bald schwarz von ausgeschiedenem Schwefelsilber wird; beim Erwärmen in einem verschlossenen Gefäfse kann auf diese Weise aller in der Base enthaltene Schwefel abgeschieden werden. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet.

1) 0,584 Grm. lieferten 0,2565 Chlorsilber; das zugleich mit abgeschiedene Schwefelsilber wurde in Salpetersäure gelöst und hieraus 1,027 Chlorsilber erhalten.

2) 0,284 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,5625 Kohlensäure und 0,256 Wasser.

3) 0,418 Grm. mit Natronkalk geglüht lieferten 0,138 Grm. Platin.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das salzsaure Valeraldin die Formel :

$$C_{30}H_{31}NS_4,\ HCl,$$

welche verlangt

		berechnet	gefunden
C_{30}	180	55,38	54,01
H_{32}	32	9,84	10,00
N	14	4,00	4,66
S_4	64	19,69	19,60
Cl	35,4	10,76	10,84
	325,4	100,00	99,11.

Um noch andere Verbindungen dieser Base darzustellen fehlte es mir an Substanz.

Das zu diesen Versuchen angewandte Valeralammoniak war als Nebenproduct bei Bereitung der Valeriansäure aus Fuselöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gewonnen. Die übergehende Valeriansäure wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die nicht sauren Producte durch Destillation entfernt; auf Zusatz von Ammoniak bilden sich in letzteren sogleich Krystalle des Valeralammoniaks, dessen Ausscheidung nach Monate langem Stehen noch fortdauert. Die Angabe in Strecker's Lehrb. der organischen Chemie S. 95, dafs sich das Valeral nicht aus Fuselöl erzeugen lasse, bedarf also einer Berichtigung. — Diese Krystalle aus den Producten darzustellen, welche sich bei der trockenen Destillation des valeriansauren Baryts bilden, gelang nicht.

Es ist wahrscheinlich, dafs eine den eigentlichen Aldehyden — welche die allgemeine Eigenschaft, sich mit Ammoniak zu vereinigen, zu besitzen scheinen — isomerische Reihe von Verbindungen besteht, die sich bei der trockenen Destillation einiger Salze der zu ihnen gehörigen Säuren bilden. Diese Vermuthung ist schon von Guckelberger über das Butyral ausgesprochen.

Auch mir glückte es auf keine Weise, das Butyralammoniak aus dem Butyral darzustellen, welches durch Destil-

lation des buttersauren Kalks erhalten war. Ich mufs jedoch bemerken, dafs es noch Butyron enthielt. Aus den gemengten Producten (Butyral, Butyron u. s. w.) gingen bei der fractionirten Destillation, obgleich mehrere Unzen Flüssigkeit angewandt wurden, unter 100° nur einige Tropfen über, zu wenig, um damit eine Verbrennung vorzunehmen; Ammoniak liefs dieselben unverändert. Der Siedepunkt stieg von 100° gleichförmig, ohne bei irgend einem Grade stationär zu werden, selbst dann nicht, als die einzelnen Portionen, die beim Steigen des Thermometers um je 10° für sich aufgefangen waren, wiederum derselben Operation unterworfen wurden. Da Chancel den Siedepunkt des Butyrals bei 95° angiebt, so vermuthete ich anfangs, ein anderes Product unter den Händen zu haben. Die angefügten Analysen zeigen jedoch, dafs in der That zwischen 100° und 144° Gemenge des mit dem Butyral isomerischen Körpers und Butyron überdestilliren.

	Butyral $C_8H_8O_2$	Siedep. 100°	Siedepunkt 115 bis 117°	Siedepunkt 135 bis 140°	Butyron $C_{14}H_{14}O_2$
C	66,67	65,73	68,99	72,07	73,69
H	11,11	11,12	11,51	12,07	12,28
O	22,22	—	—	—	14,03
	100,00				100,00.

Limpricht.

Ueber die Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittel des Glases.

Es ist bekannt, dafs der Zusatz von geringen Mengen Braunstein als ein unentbehrliches Erfordernifs zur Darstellung weifser Gläser angesehen war; der Braunstein wirkt

G

Ⓐ

C

L

Fig. 18

C

D

c

b

a

B

B

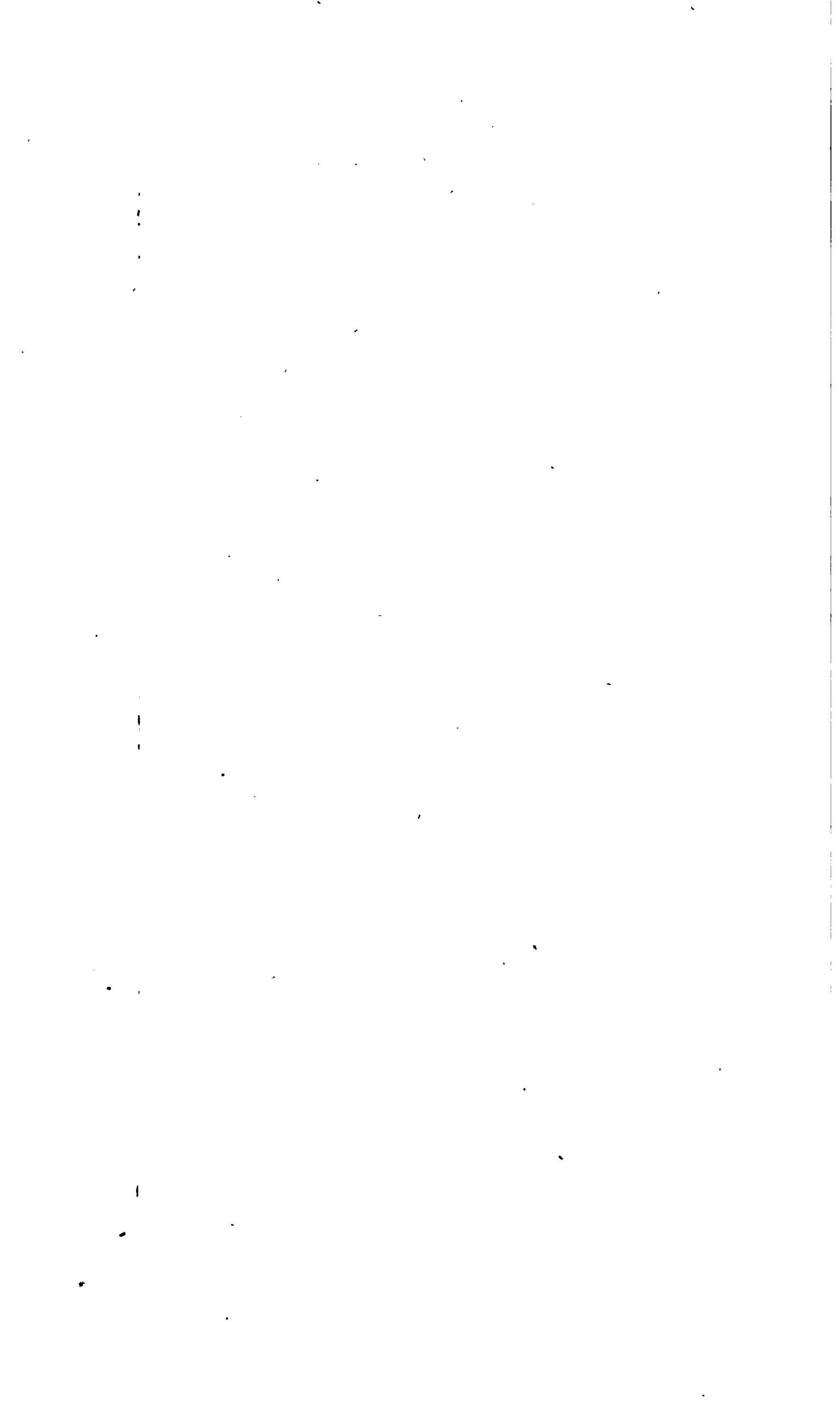
A

b

c

b

a



aber günstig nur bei Glassätzen, die ohne denselben ein grünes, durch Eisenoxydul gefärbtes Glas liefern würden.

Ueber die Art und Weise der Wirkung des Braunsteins hat man keine bestimmte Vorstellung; man nimmt gewöhnlich an (siehe Gmelin Bd. II, S. 363), dafs er dazu diene, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, welches dem Glase eine viel schwächere blafsgelbe Farbe ertheile, die in dünnen Lagen weniger oder kaum sichtbar sey. Man wird aber sehr selten Hohlglas oder Tafelglas finden, welches selbst in dicken Massen gelb ist; in der Regel zeigt das Glas dann eine blaue oder grüne Farbe, oder ist ganz farblos.

Der Braunstein kann in den Glassätzen durch Salpeter oder oxydirende Zusätze, deren Wirkung schon aufhört, wenn das Glas erst zu schmelzen beginnt, nicht ersetzt werden, und ich halte es für höchst wahrscheinlich, dafs das Mangan des Braunsteins als Oxydul durch die Farbe, die es dem Glase für sich ertheilt, wirkt, so zwar, dafs die grüne Färbung durch Eisenoxydul aufgehoben wird, indem es seine eigene Farbe damit gleichzeitig einbüfst.

Von dieser Wirkung kann man sich leicht durch einen Versuch überzeugen, der sich ganz gut für eine Vorlesung eignet.

Setzt man einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul (von rother Farbe) eine Lösung von Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul (von grüner Farbe) zu, so erhält man, bei richtig getroffenem Verhältnifs, eine ganz farblose Mischung. Die grüne Farbe des Eisenoxydul- und die rothe des Manganoxydulsalzes sind complementäre Farben, die einander aufheben.

Die Wirkung beider ist der einer verdünnten Kobalt- und Nickellösung ähnlich, welche in richtigem Verhältnifs eine Flüssigkeit darstellen, die weder grün noch roth, aber auch nicht ganz farblos ist; sie behält einen schwachen Stich

ins Blaue. Aus gleichem Grunde erscheint eine Phosphorstange, die man in einer Kupfervitriollösung mit metallischem Kupfer hat überziehen lassen, bei nicht zu dicker Schicht der Kupferlösung, silberweifs. Diese Erscheinungen sind bekannt, und es wäre, um den vollständigen Beweis von der entfärbenden Wirkung des Braunsteins auf eisenoxydulhaltiges Glas zu führen, der Versuch, durch Zusammenschmelzen eines durch Eisenoxydul grün mit einem durch Manganoxydul roth gefärbten Glase ein farbloses Glas zu erzielen, von Interesse.

J. L.

Ueber die Darstellung und einige Verbindungen des Aldehyds der Valeriansäure;

von Dr. *R. Parkinson.*

Die Untersuchungen von Dumas und Stas *), von Gaultier de Claubry **), von Chancel ***) und von Keller †) haben dargethan, dafs das Valeral oder das Aldehyd der Amylreihe auftritt als ein Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger vegetabilischer Substanzen, z. B. des Waizenklebers, bei Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, als ein Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl, als ein Oxydationsproduct des Fuselöls bei Einwirkung von Salpetersäure und von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, und als ein Product der trockenen Destillation

---

*) Ann. chim. phys. [2] LXXIII, 145; diese Annalen XXXV, 156.

**) Diese Annalen XLIV, 127.

***) J. pr. Chem. XXXVI, 447.

†) Diese Annalen LXXII, 31.

des valeriansauren Baryts. Bei allen diesen Processen wurde indefs dieser interessante Körper in so geringer Menge erhalten, und die Methoden, ihn zu reinigen, waren so unvollkommen, dafs erneute Versuche über denselben wünschenswerth erschienen. Ich habe diese unter der Leitung von Prof. Will in dem Laboratorium zu Giefsen ausgeführt, und zur Gewinnung des Valerals die Entdeckung Bertagnini's *) zu benützen gesucht, dafs die aldehydartigen Substanzen mit zweifach-schwefligsauren Alkalien leicht krystallisirbare Verbindungen bilden. In der That bewies sich diefs Verfahren zur Gewinnung des Valerals als sehr anwendbar, und ich theile die Resultate eines Theils meiner Versuche, welche ich noch fortzusetzen beabsichtige, hier mit.

Wie Dumas und Stas **) fanden, bildet sich das Aldehyd der Valeriansäure bei Oxydation des Fuselöls durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure. Ich untersuchte defshalb die ölige Flüssigkeit, welche bei der Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl durch den eben genannten Procefs als Nebenproduct erhalten wird, und fand, dafs bei dem Schütteln derselben mit ihrem doppelten Volum einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron das Ganze in Zeit weniger Minuten unter Wärmeentwicklung zu einer festen Krystallmasse wird. Ich versuchte dann, Fuselöl in der Art zu behandeln, dafs sich weniger Valeriansäure und hingegen die möglichst grofse Menge dieser ölartigen Flüssigkeit bilde, und nach verschiedenen Versuchen mit Salpetersäure, mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure u. a. fand ich folgendes Verfahren als diesem Zweck am besten entsprechend. 11 Theile reinen Fuselöls mischt man allmälig mit 16½ Theilen englischer Schwefelsäure, die vorher

*) Diese Annalen LXXXV, 179. 268; diese Annalen XXXV, 156.

**) Ann. ch. phys. [2] LXXIII, 145.

mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt worden, und läfst dann die Mischung abkühlen. 12¼ Theile zweifach-chromsaures Kali werden in Wasser gelöst und die Lösung in eine tubulirte Retorte gebracht; die Mischung von Fuselöl und Schwefelsäure wird dann allmälig zugesetzt, wobei dafür Sorge zu tragen ist, dafs die Einwirkung nicht allzu heftig werde. Bei der Einwirkung wird hinlänglich Wärme entwickelt, dafs der gröfste Theil des Aldehyds der Valeriansäure überdestillirt; später erwärmt man, um die Operation zu Ende zu führen. Die Flüssigkeit in der Vorlage besteht aus einer öligen und aus einer wässerigen Schichte; die erstere wird mittelst einer Pipette getrennt und mit Kalilösung gewaschen, um die Valeriansäure zu beseitigen, dann mit dem doppelten Volum einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron tüchtig geschüttelt. Die Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron mufs, wie ich hier ausdrücklich hervorheben will, eine vollständig gesättigte seyn, namentlich wenn man sie mit Flüssigkeiten mischt, die nur eine geringe Menge des Aldehyds enthalten; denn die krystallisirbare Verbindung ist zwar unlöslich in einer gesättigten, aber löslich in einer verdünnten Lösung des zweifach-schwefligsauren Alkalis. Die entstehende Krystallmasse wird zwischen Leinwand stark ausgeprefst, um unzersetztes Fuselöl, valeriansaures Amyloxyd und andere von mir noch nicht näher untersuchte Producte zu entfernen, unter welchen wahrscheinlich eine polymere Modification des Valeriansäure-Aldehyds enthalten ist; ich habe auch wahrgenommen, dafs bei heftiger Einwirkung in der Retorte und starker Erhitzung die Quantität dieser Producte vermehrt und die des Aldehyds, welches mit zweifach-schwefligsaurem Alkali eine krystallisirbare Verbindung eingehen kann, vermindert wird. Die ausgeprefste Masse wird dann in warmem Wasser gelöst, dessen Temperatur indessen 70 bis 80° nicht über-

steigen darf, da bei stärkerer Wärme Zersetzung eintritt. Die von etwa noch beigemischten öligen Substanzen durch Filtriren getrennte Lösung läfst man erkalten, wo sie zu einer fast festen Krystallmasse perlglänzender Blättchen wird.

Ein Theil dieser krystallisirten Verbindung wurde nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure analysirt. Nach Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gaben 0,8553 Substanz 0,9959 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2733 schwefliger Säure = 31,96 pC.; 0,2902 Substanz gaben in derselben Weise 0,3346 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0918 schwefliger Säure = 31,95 pC. Bei der Bestimmung des Natrons in Form von schwefelsaurem Natron gaben 0,2522 Substanz 0,0894 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0390 Natron = 15,46 pC.; 0,1940 Substanz gaben 0,0688 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0300 Natron = 15,48 pC.

Nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$, NaO, 2 SO_2, 2 HO berechnen sich 32,16 pC. schwefliger Säure und 15,57 pC. Natron.

Diese Verbindung ist schwerlöslich in kaltem Wasser, und fast unlöslich in wasserfreiem Weingeist und in Aether. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf 80 bis 90° zersetzt sie sich, das Aldehyd und schweflige Säure werden frei und schwefligsaures Natron bleibt in Lösung. Bei längerem Verweilen im leeren Raume über Schwefelsäure verwittern die Krystalle unter Verlust von Krystallwasser zu einem weifsen Pulver.

Um aus dieser Verbindung das Aldehyd der Valeriansäure zu erhalten, wird dieselbe in einer Retorte mit einer zur Ausscheidung des Aldehyds hinreichenden Menge einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron vermischt. Die Ausscheidung geht vor sich gemäfs dem Schema :

$$C_{10}H_{10}O_2, NaO, 2SO_2 + NaO, CO_2 = 2(NaO, SO_2) + CO_2 + C_{10}H_{10}O_2.$$

Bei gelinder Erwärmung scheidet sich das Aldehyd als ölige Schichte aus. Es wird abdestillirt, von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und noch einmal für sich rectificirt. So dargestellt ist es farblos, ölig-flüssig, von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter als Wasser, bei 96 bis 97° C. kochend, von angenehmem, aber sehr starkem Geruch, welcher wie der aller Aldehyde eigenthümlich erstickend ist, und von scharfem bitterem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. An der Luft wird es, unter Absorption von Sauerstoff, rasch zu einer Säure von allen Eigenschaften der Valeriansäure; ich hielt es nicht für nöthig, die so entstehende Säure noch einer Elementaranalyse zu unterwerfen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wo zuletzt ein Strom Sauerstoffgas durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde, gaben 0,1452 Aldehyd der Valeriansäure 0,3648 Kohlensäure und 0,1610 Wasser; 0,1762 Substanz gaben 0,4424 Kohlensäure und 0,1816 Wasser. Diese Resultate stimmen nahe mit der Formel $C_{10}H_{10}O_2$:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	68,6	68,5	69,7
Wasserstoff	11,6	11,4	11,6.

Ich bin geneigt, den geringeren Gehalt an Kohlenstoff, als die Formel verlangt, auf Rechnung der ungemein leichten Oxydirbarkeit dieser Substanz zu schreiben; doch kommen die gefundenen Zahlen den der Formel entsprechenden hinreichend nahe, um bestimmt nachzuweisen, dafs die untersuchte Substanz das Aldehyd der Valeriansäure oder der Amylreihe war.

Wird dieses Aldehyd über seinen Siedepunkt erhitzt, so verwandelt es sich in eine zwischen 150 und 200° siedende Flüssigkeit, die in allen ihren physikalischen Eigen-

schaften mit einzelnen Portionen der von der Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron durch Pressen getrennten Flüssigkeit übereinstimmt. Ich fand auch, dafs, wenn die Krystalle dieser Verbindung mit trockenem kohlensaurem Natron gemischt und erhitzt werden, kein Aldehyd sich abscheidet, sondern nur die eben erwähnte ölige Flüssigkeit. Die Dampfdichte des Aldehyds der Valeriansäure liefs sich wegen seines eben hervorgehobenen Verhaltens nicht ermitteln; ein Theil der Flüssigkeit wurde in die höher siedende Substanz umgewandelt und blieb noch bei 160° C. unverflüchtigt.

Ammoniakgas wird von dem Aldehyd der Valeriansäure rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt; es bildet sich ein dicker Syrup, der bei mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte zu einer Masse feiner prismatischer Krystalle wird, welche sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether lösen, aber unlöslich in Wasser sind. An der Luft oder durch Erwärmung werden diese Krystalle rasch wieder zur syrupdicker Flüssigkeit. Ein Theil dieser Verbindung wurde im leeren Raume über Aetzkalk und Chlorammonium getrocknet; mit Platinchlorid behandelt gaben 0,0940 Substanz 0,0886 Platin = 95,7 pC., und 0,044 Substanz gaben 0,042 Platin = 95,5 pC.; nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3$ sollten 95,96 pC. von dem Gewicht der angewendeten Substanz an Platin erhalten werden.

Ich versuchte mit Erfolg, die dem Thialdin entsprechende Verbindung darzustellen, konnte aber bei der grofsen Schwierigkeit, mit welcher diese Verbindung krystallisirt, sie noch nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge erhalten. Ich wiederholte auch die von Prof. Strecker*) über die Einwirkung der Blausäure auf das Aldehyd der Essigsäure

*) Diese Annalen LXXV, 27.

angestellten Versuche mit dem Aldehyd der Valeriansäure, in der Hoffnung, eine dem Alanin homologe Verbindung zu erhalten, die dann mit dem Leucin isomer wäre. Diese Versuche sind mir noch nicht ganz gelungen; doch bin ich überzeugt, dafs eine solche Verbindung darstellbar ist. Ich bin noch damit beschäftigt, sie darzustellen, und hoffe bald etwas Genaueres darüber mittheilen zu können.

Ueber die Bildung von Indigo im menschlichen Organismus;

von *Heinrich v. Sicherer.*

Schon seit längerer Zeit unter Mitwirkung von Herrn Neubauer, Assistent bei Prof. Fresenius, mit der Untersuchung des im menschlichen Harn sich öfter vorfindenden blauen Farbstoffes beschäftigt, erlaube ich mir, die dabei erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen, welche vielleicht um so mehr von einigem Interesse sind, als erst in der neueren Zeit von A. Hill Hasall darüber ähnliche Beobachtungen bekannt gemacht worden sind, zum Theil schon früher von Heller, Dumas u. A.

Der Harn, in welchem dieser Farbstoff ohne Unterbrechung hergestellt wurde, gab bei näherer Untersuchung keine Abnormitäten bezüglich des Gehaltes von Harnsäure, Harnstoff, Kochsalz, Phosphaten etc. zu erkennen. Galle konnte nicht nachgewiesen werden, auch war die Farbe ganz normal weingelb. Manchmal war der Harn trübe und setzte dann neben Schleim noch andere Sedimente ab, die sich unter dem Mikroscop als harnsaures Natron zu erkennen gaben. Dabei brachte der Genufs verschiedenartiger Speisen und Getränke keine merkbaren Veränderungen hervor.

Weder im frischen Harn, noch bei längerem Stehen desselben, konnte das Vorhandenseyn eines blauen Farbstoffes durch freiwillige Ausscheidung wahrgenommen werden, wie es aber von Hasall beobachtet wurde und wie es immer bei der Bright'schen Krankheit sich findet.

Erst bei Zusatz von fast der gleichen Menge rauchender Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure wurde der Farbstoff ausgeschieden, indem sich der Harn allmälig rothbraun färbte und zuletzt ganz undurchsichtig wurde, und nun erschien der Farbstoff entweder sogleich nach einigem Schütteln als tiefblauer Schaum; oder nach einigem Stehen als ein dünnes, röthlichblau schillerndes Häutchen.

Die Färbung des Harns zeichnete sich besonders bei Schwefelsäure aus, bei welcher sie sich von Oben aus verbreitete; und es ist klar, dafs in einem solchen Fall die Pettenkofer'sche Gallenreaction leicht zu Irrungen Veranlassung geben kann.

Nach 48stündigem Stehen wurde aus dem Harn durch Säuren kein blaues Pigment mehr abgeschieden, ebenso nicht nach vorhergegangenem Eindampfen, selbst wenn letzteres unter Luftabschlufs mittelst eines Kohlensäurestroms vorgenommen wurde.

Der ausgewaschene und getrocknete Farbstoff selbst bildet ein tiefblaues Pulver mit kupferrothem Strich. Er ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wird jedoch von kochendem Alkohol und noch leichter von Aether mit blauer Farbe aufgenommen, setzt sich aber aus seiner gesättigten Lösung beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder als schwarzblaues Pulver nieder, während die überstehende Flüssigkeit mehr violett bis röthlich erscheint. Beim Verdampfen des Alkohols war die Flüssigkeit zuletzt rothbraun und verbreitete sich dann als glänzender Firnifs über den übrigen Theil des Pulvers.

Vor Allem aber hat diefs Pigment mit dem Indigo die Eigenschaft der Sublimationsfähigkeit gemeinschaftlich.

Bei circa 280° verwandelt es sich in einen purpurfarbenen Rauch und sublimirt grofsentheils unzersetzt in purpurfarbenen, glänzenden und durchscheinenden Prismen und Nadeln, die unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind und von sublimirtem Indigo nicht zu unterscheiden. Zum Theil verkohlt es sich und entwickelt dabei einen brenzlichen Geruch. Die hier erhaltenen Krystalle entsprechen ganz dem reinen Indigblau.

Hinsichtlich seiner Bestandtheile läfst sich nur sagen, dafs es neben einem Stickstoffgehalt sehr reich an Kohlenstoff ist. Es zeichnet sich ferner durch ein sehr geringes specifisches Gewicht aus.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie Indigo; es löst sich darin unter Wärmeentwicklung mit dunkelblauer Farbe vollkommen auf. Durch Chlor wird es zerstört. Schweflige Säure für sich bleicht es nicht. Mit mäfsig starker Salpetersäure gekocht, wird es entfärbt und man erhält eine gelb gefärbte Lösung.

Ebenso läfst sich dieser Farbstoff durch leicht oxydirbare Stoffe, wie Eisenoxydul, schweflige Säure, Schwefelammonium etc. bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden entfärben, d. h. reduciren und aus der entfärbten Lösung in Alkali durch Berührung mit atmosphärischer Luft oder verdünnter Salzsäure mit der ursprünglichen Farbe wieder herstellen. Im reducirten Zustand entspricht er wahrscheinlich dem Indigweifs.

Vergleichen wir nun die Eigenschaften des Indigo mit dem bisher Gesagten, welches dem Cyanurin oder Urocyan Heller's zukommt, so ist die Aehnlichkeit des sublimirten Cyanurins und des Indigblaus, wie das Verhalten in der Wärme, gegen Alkohol und Aether, gegen concentrirte

Schwefelsäure, wie gegen reducirende Mittel, ausnehmend grofs, aber da die Zusammensetzung des Cyanurins noch unbekannt ist, so wird diese abgewartet werden müssen, ehe sich über die Identität beider entscheiden läfst.

Eine Elementaranalyse dieses Körpers konnte defshalb noch nicht gemacht werden, da er bis jetzt nicht so rein dargestellt werden konnte, wie es dazu erforderlich ist.

Ueber die Bohnerze von Kandern;

von Prof. *Weltzien.*

(Briefliche Mittheilung.)

In Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik Bd. XXI, S. 209 theilte Hr. Bergrath Walchner eine chemische Untersuchung der Bohnerze aus dem Altinger Stollen bei Liel, Erzrevier Kandern, mit. Nach dieser Analyse gelatinirten dieselben mit Königswasser und bestünden aus einem Silicate des Eisenoxyduls.

Da ich, bei einer von mir angestellten Prüfung, diese Angaben nicht bestätigt fand, so liefs ich eine Reihe von Bohnerzen aus dem Erzrevier von Kandern, welche Herr Bergrath Hug in Kandern mir mitzutheilen die Güte hatte, durch meinen Assistenten Herr R. Schenck analysiren.

Ein Gelatiniren mit Säuren ergab sich bei keinem der untersuchten Bohnerze, deren Zusammensetzung folgende war:

	Erzrevier Auggen	Erzrevier Heuberg	Altinger Stollen bei Schliengen	Kandern
Fe^2O^3	71,714	75,508	68,700	70,460
Al^2O^3	6,714	6,857	7,472	5,882
SiO^3	13,000	5,802	11,803	13,043
HO	8,235	12,987	11,532	11,125
CaO	0,600	Spur	Spur	Spur
	100,263	101,154	99,507	100,510.

Somit sind diese Bohnerze ebenfalls Thoneisensteine, wie die von andern Fundorten.

Nachdem ich das Resultat der Untersuchung Hrn. Bergrath Walchner mitgetheilt hatte, übersandte mir derselbe eine kleine Probe des von ihm selbst ausgesuchten Materials, mit dem Bemerken, dafs nur die schaligen Modificationen Eisenoxydulsilicate seyen, wie es auch von ihm schon in der angeführten Abhandlung S. 211 angegeben wurde. Allein auch die schaligen Abänderungen gelatinirten mit Säuren nicht, und erwiesen sich bei der Untersuchung ebenfalls als thonhaltiges Eisenoxydhydrat.

Somit beruht die von Hrn. Bergrath Walchner gemachte Angabe auf einem Irrthum, und das Eisenoxydulsilicat als eigenthümliches Eisenerz, welches unter dem Namen *Bohnerz der Juraformation* in vielen Chemien und Technologien angeführt wird, mufs aus der Reihe der Eisenerze gestrichen werden.

Ueber Bereitung des Calomels auf nassem Wege.

Durch die Versuche von Vogel d. ä. ist es schon längst bekannt, dafs aus der Lösung des Quecksilberchlorids durch schweflige Säure Quecksilberchlorür gefällt wird. Mir scheint dieses Verhalten für die practische Bereitung des officinellen Calomels anwendbar zu seyn. Man erhält ihn auf diese Weise als ein sehr zartes, blendend weifses, im Sonnenschein schimmerndes Pulver. Man würde also dadurch den schwierigen Sublimationsprocefs und das mühsame Präpariren sparen. Seine Bereitung in den Apotheken würde eine ganz leichte Arbeit seyn. Man würde ihn unmittelbar in dem feinen Zu-

stand bekommen, in welchem der pulverförmige Dampfcalomel erhalten wird, ohne dafs man eine so gefährliche und nur im Grofsen ausführbare Operation, wie die Dampfcalomel-Bereitung ist, nöthig hätte. Da der durch schweflige Säure gebildete Calomel krystallinisch ist, sich also in demselben Zustand befindet, wie der sublimirte, so ist nicht zu zweifeln, dafs er auch in der medicinischen Wirksamkeit von diesem nicht verschieden seyn wird. Schon bei 100facher Vergröfserung erkennt man, dafs er aus scharfen Krystallen besteht, die meist zu regelmäfsigen Kreuzen verwachsen sind.

Um ihn zu bereiten, hat man nichts nöthig, als käuflichen Sublimat in Wasser von ungefähr 50° bis zur Sättigung aufzulösen und in die noch heifse Auflösung schwefligsaures Gas bis zur Sättigung zu leiten. Das Gas wird durch Erhitzen von grobem Kohlenpulver mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt. Die Ausscheidung des Calomels beginnt sogleich. Die mit Gas gesättigte Auflösung wird noch eine Zeit lang digerirt, dann erkalten gelassen, der Calomel abfiltrirt und ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält gewöhnlich noch etwas unveränderten Sublimat, den man durch Erhitzen bis zum Sieden oder durch neue Sättigung mit schwefliger Säure und Erhitzen in Calomel verwandelt. Es mufs noch durchprobirt werden, welches die geeignetste Temperatur ist, um auf ein Mal alles Chlorid als Calomel auszufällen.

W.

Ueber die Bestandtheile der Cacaobutter;

von *C. Specht* und *A. Göfsmann.*

Die Cacaobutter wurde bereits mehrmals untersucht. Boussingault *) fand sie aus Stearin und Elaïn zusammengesetzt; Stenhouse **) bestätigt das Vorhandenseyn der Stearinsäure, hält die Anwesenheit von Margarinsäure nicht für unwahrscheinlich, und schliefst aus dem Auftreten von Fettsäure in dem Destillationsproduct auf die Gegenwart von Oelsäure.

Untersuchungen über einige Fettsäuren gaben uns Veranlassung, die Cacaobutter einer wiederholten Bearbeitung zu unterziehen; in dem Folgenden geben wir die erhaltenen Resultate.

Die untersuchte Cacaobutter, die in der Chocoladefabrik des Hrn. Hoyer zu Oldenburg gewonnen war, hatte eine gelblich-weifse Farbe, milden Geschmack, schmolz zwischen 29°,5 und 30° C. und erstarrte bei 23 bis 24° C. Sie wurde mit mäfsig concentrirter Natronlauge verseift; die Verseifung findet höchst langsam statt. Die erhaltene Seife wurde auf gewöhnliche Weise zersetzt, die Fettsäuren von anhängenden Salzen befreit und hierauf in Alkohol gelöst. Diese alkoholische Lösung wurde der partiellen Fällung mit einer Lösung von essigsaurer Magnesia in Alkohol unterworfen. Es wurde bei den ersten Fällungen stets $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ den Fettsäuren entsprechende Menge essigsaure Magnesia angewendet, die Fällung in der Wärme bei 50 bis 60° C. vorgenommen, und das erhaltene Magnesiasalz nach einigen Stunden schon abfiltrirt.

---

*) Referat Berzelius Jahresber. 1837, S. 276.

**) Diese Annalen XXXVI, 56.

Die abgeschiedenen Säuren der beiden ersten Fällungen hatten einen Schmelzpunkt zwischen 62,5 bis 67° C.; sie wurden jede einzeln noch einmal getheilt, und hierauf die Mengen, welche den Schmelzpunkt von 67° C. angenommen hatten, aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten dann fast jedesmal nach dem zweiten Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt bei 69°,5 C. und die Eigenschaften der reinen Stearinsäure. Einige Analysen dienten zur Bestätigung derselben.

0,2246 Substanz lieferten 0,6255 $\ddot{C}$ und 0,259 $\dot{H}$.

0,282 Substanz lieferten 0,321 $\dot{H}$.

			Gefunden	
C	36	76,06	75,89	—
H	36	12,68	12,81	12,64
O	4	11,26	—	—
		100,00.		

Die Mutterlaugen der beiden ersten Fällungsproducte, sowie die Lösung der übrigen Fettsäuren, welche durch essigsaure Magnesia aus der nun freie Essigsäure enthaltenden alkoholischen Lösung nicht mehr gefällt werden konnten, wurden vereinigt mit concentrirtem Ammoniak etwas alkalisch gemacht, und nun mit essigsaurer Magnesia im Ueberschufs versetzt. Nachdem das Gemisch mehrere Tage gestanden hatte, und der Niederschlag, der verhältnifsmäfsig sehr gering war, sich nicht mehr vermehrte, wurde derselbe abfiltrirt. Er lieferte nach dem Zerlegen eine Säure, die bei 54° C. schmolz und nach einigen Umkrystallisirungen den constanten Schmelzpunkt von 62° annahm. Der Schmelzpunkt, ihr schön blätteriges Gefüge etc., liefsen keinen Zweifel darüber, dafs es Palmitinsäure war. Dieselbe ist in so geringen Mengen in dem Cacaofett enthalten, dafs bei der Bearbeitung von 120 Grm. reiner Fettsäuren kaum für einige Analysen Material erhalten werden konnte; obgleich doch

bei dem eingeschlagenen Weg fast nichts verloren gehen kann.

Die ammoniakalische, alkoholische, abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit den Mutterlaugen von der Palmitinsäure gemischt, mit Essigsäure annähernd neutralisirt, und mit essigsaurem Blei versetzt einige Tage hingestellt. Der Bleiniederschlag wurde mit Aether ausgezogen; im Rückstand blieb neben kohlensaurem und basisch-essigsaurem Blei eine kleine Menge eines festen fettsauren Bleisalzes, wahrscheinlich ein Rückhalt von Palmitinsäure.

Die Lösung in Aether wurde mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt, die Aetherlösung für sich concentrirt, und zur Krystallisation hingestellt in die Kälte. Durch die niedere Temperatur begünstigt, erhielten wir eine blendend-weifse, in Gruppen krystallisirte Oelsäure. Die darüber stehende Aetherschicht war durch veränderte Oelsäure gelblich gefärbt. Es scheint demnach die veränderte Oelsäure das mit ihrem Barytsalz gemein zu haben, dafs sie schwieriger krystallisirt, als die unveränderten Producte. Gestützt auf die ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften, so wie das Verhalten gegen Baryt, hielten wir eine Elementaranalyse für unnöthig.

Fassen wir nun zum Schlufs die Resultate kurz zusammen, so ergiebt sich, dafs die Cacaobutter aus Stearin, Palmitin und Elaïn besteht. Die Stearinsäure befindet sich in so vorherrschendem Mafse darin, dafs dieses Fett als eins der besten Materialien zur Darstellung gröfserer Mengen reiner Stearinsäure zu betrachten seyn möchte.

Ausgegeben den 4. Mai 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XC. Bandes zweites Heft.

Analyse des Schiefspulvers;

von *C. Weltzien.*

Bei der Analyse des Schiefspulvers wurde bisher der Salpeter und der Schwefel direct bestimmt, die Kohle aus dem Verlust berechnet; alle Fehler der Analyse fielen somit auf das Gewicht der letzteren. Die Bestimmung des Schwefels durch Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff ist übrigens ebenfalls niemals ganz genau, indem bei der Kohle immer Schwefel durch adhäsive Anziehung zurückbleibt und es doch auch möglich ist, dafs sich amorpher Schwefel im Pulver befindet, welcher bekanntlich im Schwefelkohlenstoff nicht löslich ist.

Die genaue Bestimmung der Kohle, besonders ihres Gehalts an Wasserstoff, ist aber zur Beurtheilung des Pulvers von besonderem Interesse, wie auch aus den neueren Untersuchungen von Violette *) hervorgeht.

Nun läfst sich das Pulver direct in einer etwas langen Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer *sehr leicht* und *vollständig* verbrennen, und man erhält so das Gewicht des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Nur mufs zwischen die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat eine Röhre mit braunem Bleihyperoxyd eingeschaltet werden,

*) Compt. rend. März 1851.

zur Condensation der in geringer Menge sich bildenden schwefligen Säure *).

Bei einer in dieser Weise ausgeführten Verbrennung, welcher eine Salpeterbestimmung vorausgegangen ist, wird der Kohlenstoff und Wasserstoff direct bestimmt; unbestimmt bleibt der Schwefel, das Gewicht des in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs und der Asche.

Violette hat 28 Analysen von Kohlenarten, welche bei den Temperaturen von 150° bis 1500° dargestellt worden waren, mitgetheilt **); berechnet man aus diesen das Verhältnifs des Wasserstoffs = 1 zum Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff und der Asche, so erhält man für die Verkohlungstemperaturen zwischen 200° und 1100°

	Temperatur	H = 1	C	O und N	Asche
Brände	200°	H = 1	12,97	11,02	0,06
	210		10,89	8,47	0,04
	220		13,15	9,98	0,05
	230		10,34	6,72	0,06
	240		11,42	5,93	0,09
	250		13,64	6,02	0,13
	260		13,48	5,25	0,11
Rothkohle	270		15,18	5,21	0,18
	280		15,44	4,70	0,12
	290		14,55	4,40	0,12
	300		17,22	5,15	0,13
	310		19,23	5,69	0,19
	320		15,23	4,36	0,11
	330		15,81	4,61	0,10
Schwarzkohle	340		17,07	4,53	0,18
	350		18,48	4,45	0,14
	432		41,63	7,74	0,58
	1023		35,69	6,10	0,69
	1100		48,93	8,10	0,72

*) Ich wende hierbei eine U förmig gebogene Röhre an, welche mit gröberen Stücken von Bimsstein und dazwischen gestreutem Bleihyperoxyd gefüllt ist. Die Gewichtszunahme dieser Röhre betrug in den verschiedenen Analysen 0,001 bis 0,023 Grm.

**) Jahresber. von Liebig u. Kopp für 1851, Tabelle F zu S. 740.

Da nun durch die Elementaranalyse des Pulvers ebenfalls das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ermittelt wird, so war ich der Meinung, dafs aus diesem der Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Asche nach dieser Tabelle sich berechnen liefse, der Schwefel also aus dem Verlust bestimmt werden könnte, und demnach zu einer Pulveranalyse nur die Bestimmung des Salpeters und die Ausführung einer Elementaranalyse nothwendig wäre.

Aus einer grofsen Reihe von Pulveranalysen, wobei das Pulver bei 100° getrocknet wurde *), hebe ich nur folgende heraus :

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	I. badisches	II. preufsisch.	III. bairisch.	IV. französisch.	V. deutsch.	VI. englisch.
Kohlenstoff	10,82	10,12	12,62	10,50	9,72	8,76
Wasserstoff	0,73	0,72	0,93	0,90	0,93	0,70
Verhältnifs von Wasserstoff zu Kohlenst. wie	1 : 15,6	1 : 14,0	1 : 13,6	1 : 11,5	1 : 10,4	1 : 12,4.

Das Verhältnifs des Wasserstoffs zum Kohlenstoff entspricht :

in Nr. I einer bei 330° dargestellten Kohle und das Pulver enthielte 3,36 pC. O und N und 0,07 Asche.

in Nr. II einer bei 290° dargestellten Kohle und das Pulver enthielte 3,17 pC. O und N und 0,09 Asche.

---

*) Das Pulver giebt sein hygroscopisches Wasser unter der Luftpumpe über Schwefelsäure nicht vollständig ab, die analysirten Pulversorten verloren :

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	I. badisches	II. preufs.	III. bairisches	IV. französ.	V. deutsch.	VI. englisch.
unter d. Luftpumpe	0,37 pC.	0,54 pC.	0,47 pC.	0,56 pC.	0,70 pC.	0,61 pC.
bei 100°	0,40 „	0,65 „	0,42 „	0,19 „	0,41 „	0,47 „
Summe d. hygroscopischen Wassers	0,77 „	1,19 „	0,89 „	0,75 „	1,11 „	1,08 „

in Nr. III einer bei 250° dargestellten Kohle und das Pulver enthielte 5,57 pC. O und N und 0,12 Asche.
in Nr. IV einer bei 240° dargestellten Kohle und das Pulver enthielte 5,34 pC. O und N und 0,08 Asche.
in Nr. V einer bei 240° dargestellten Kohle und das Pulver enthielte 5,51 pC. O und N und 0,08 Asche.
in Nr. VI einer bei 260° dargestellten Kohle und das Pulver enthielte 3,67 pC. O und N und 0,07 Asche.

Diese Pulversorten würden daher folgende Zusammensetzung ergeben :

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	I. badisches	II. preufsisch.	III. bairisches	IV. französ.	V. deutsches	VI. englisches
Salpeter	72,94	73,58	72,58	73,74	77,11	79,36
C	10,82	10,12	12,62	10,50	9,72	8,76
H	0,73	0,72	0,93	0,90	0,93	0,70
O und N	3,36	3,17	5,57	5,34	5,51	3,67
Asche	0,07	0,09	0,12	0,08	0,08	0,07
Schwefel	12,08	12,32	8,18	9,44	6,65	7,44
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Natürlich können diese Analysen nur eine annähernde Genauigkeit haben; in den meisten ist der Schwefelgehalt zu gering ausgefallen, offenbar defshalb, weil die eingeführten Werthe des Stickstoffs, Sauerstoffs und der Asche zu hoch sind.

Da aber die Haupteigenschaften des Pulvers, besonders die gröfsere oder geringere Entzündlichkeit, Anziehungskraft für die Feuchtigkeit der Luft etc. hauptsächlich von der Beschaffenheit der Kohle abhängen und der Wasserstoffgehalt derselben im Allgemeinen um so gröfser ist, je geringer die bei der Verkohlung angewandte Temperatur war, so bin ich doch der Meinung, dafs diese Methode der Analyse immerhin eine gewisse Brauchbarkeit besitzt, indem sie einen Anhalts-

punkt zu Beurtheilung des Pulvers abgiebt, und zudem leicht auszuführen ist.

Auffallen mufs es hierbei, dafs sämmtliche Analysen einen verhältnifsmäfsig sehr hohen Wasserstoffgehalt geben, und zum Theil ein Verhältnifs des Wasserstoffs zum Kohlenstoff, welches nach der Violette'schen Tabelle einer unvollkommenen Kohle entspricht, obgleich zur Darstellung des Militärpulvers eine Kohle verwendet wird, welche der Schwarzkohle sich wenigstens nähert. So zeigte eine Kohle, welche zu Fertigung von badischem Kanonenpulver bestimmt war, folgende Zusammensetzung :

C	84,54
H	3,78
Asche	1,50
O und N	10,18
	100,00.

Demnach stand Wasserstoff zu Kohlenstoff in dem Verhältnifs von 1 : 22,3, und die analysirte Kohle stimmt nach der Violette'schen Tabelle mit einer etwa bei 400° dargestellten Schwarzkohle.

Ferner theilte mir Professor Bunsen eine von ihm ausgeführte Analyse eines preufsischen Jagdpulvers mit, welches 9,592 pC. Kohle enthielt; diese Kohle zeigte folgende Zusammensetzung :

C	97,81
H	0,41
O und N	1,68
Asche	0,60
	100,00

folglich H : C = 1 : 24.

Ich liefs nun eine Reihe von Analysen ausführen, wobei eine ganz besondere Sorgfalt auf das Austrocknen des Pulvers verwendet, die Verbrennungsröhre nach dem Füllen

mit warmem Sand umgeben und mittelst der Luftpumpe ausgetrocknet wurde. Ferner wurde der Inhalt der Röhre nach der Verbrennung mit Wasser ausgelaugt, was bei Anwendung von Kupferoxyd ganz gut geht, nicht aber bei chromsaurem Bleioxyd, weil dieses zu sehr zusammenbackt. Die Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft und bestand in allen Fällen aus schwefelsaurem Kali *), aus dessen Gewicht sich somit der im Pulver vorhanden gewesene Salpeter berechnen liefse; doch konnte diese Bestimmung durch blofse Wägung des Abdampfrückstandes nicht ausgeführt werden, weil fast immer eine kleine Menge von entstandenem schwefelsaurem Kupferoxyd beigemengt war. Es wurde defswegen die Masse wiederum in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert, die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt, und der aus dem schwefelsauren Baryt berechnete Schwefel zu dem addirt, welcher aus der Gewichtszunahme der mit Bleihyperoxyd gefüllten Röhre berechnet worden war. Durch wiederholte Versuche, wobei der mit Wasser ausgelaugte, aus Kupfer und Kupferoxyd bestehende Rückstand in Salpetersäure aufgenommen und mit salpetersaurem Baryt geprüft wurde, hatte ich mich überzeugt, dafs sich kein Schwefelkupfer gebildet hatte.

In folgender Tabelle sind die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Analysen **) zusammengestellt.

---

*) In keinem Falle konnte die Bildung von kohlensaurem Kali beobachtet werden, indem die Lösungen weder alkalisch reagirten, noch mit Säuren aufbrausten. Nur als ich eine gröfsere Quantität (1 Grm.) des Jagdpulvers verwenden liefs, zeigte die Flüssigkeit, nachdem sie bedeutend concentrirt worden war, eine ganz schwache alkalische Reaction. In allen analysirten Militärpulversorten war die Menge des Schwefels gröfser, als nothwendig war, um mit dem vorhandenen Kali neutrales schwefelsaures Kali zu bilden; in den Jagdpulvern ist sie geringer.

**) Die Analysen wurden von meinen Assistenten: Herrn Schenck und Stamm, und von einem Practikanten des Laboratoriums, Herrn Tobler, ausgeführt.

	C	H	S aus d. Gewichtszunahme d. Bleihyperoxyds	S aus dem schwefelsauren Baryt	S zusammen	Salpeter	N und Asche
Badisches Kanonenpulver (R. Schenk)	10,65	0,74	0,49	11,52	12,01	72,94	3,66
dasselbe Pulver (C. Stamm)	10,82	0,73	0,57	11,55	12,12	72,94	3,39
Preufsisches Kanonenpulver von Luxemburg (C. Stamm)	10,55	0,85	0,83	11,62	12,45	73,58	2,57
dasselbe Pulver (Tobler)	10,01	0,85	0,94	11,03	11,97	73,58	3,59
Bairisches Normalpulver (Tobler)	12,62	0,93	1,18	12,14	13,33	72,58	0,54
dasselbe Pulver (R. Schenck)	11,73	0,91	0,11	12,51	12,62	72,50	2,24
Französisches Kanonenpulver (R. Schenck)	10,29	0,96	0,72	12,98	13,70	73,74	1,31
dasselbe Pulver (C. Stamm)	12,29	0,90	0,80	12,80	13,60	73,74	1,27
In Karlsruhe gekauftes Jagdpulver (C. Stamm)	9,72	0,93	0,15	11,07	11,22	77,11	1,01
dasselbe Pulver (R. Schenck)	9,58	0,88	0,37	11,15	11,52	76,95	1,07
Englisches Jagdpulver (R. Schenck)	8,76	0,70	0,12	10,52	10,64	79,36	0,54

Da auch diese Analysen einen zu hohen Wasserstoffgehalt geben, so liefs ich in zwei Analysen das Pulver im Oelbade bei 190° trocknen (dabei sublimirte natürlich etwas Schwefel).

	Französisches Kanonenpulver: (Stamm)	(Tobler)
C	11,03	10,29
H	0,92	0,89
Verhältnifs des C : H wie	1 : 12,4	1 : 11,6.

Da nun auch bei Anwendung dieser Temperatur keine Veränderung in dem Verhältnifs des Wasserstoffs zum Kohlenstoff eingetreten war, so liefs ich, um mich von der wirklichen Zusammensetzung der in den angegebenen Pulversorten vorhandenen Kohle zu überzeugen, dieselben auslaugen, den Rückstand bei 190° trocknen und analysiren, wobei in den hinteren Theil der Verbrennungsröhre etwas mit Kupferoxyd gemengtes geschmolzenes und gepulvertes chlorsaures oder überchlorsaures Kali gebracht wurde.

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	badisches (Tobler)	preufsisches (Stamm)	bairisches (Schenck)	französisches (Tobler)	deutsches (Schenck)	englisches (Schenck)
C	40,38	41,45	46,73	38,23	45,60	37,30
H	1,88	2,48	2,90	2,16	2,32	2,57
H:C	1:21,5	1 : 16,7	1 : 16	1 : 17,7	1 : 19,7	1 : 14,5.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs der ausgelaugte Pulverrückstand bei 190° alles Wasser abgiebt, das Schiefspulver aber eine kleine Menge von Wasser zurückhält, welche selbst bei einer Temperatur von 190° nicht entweicht. Dieses ist entweder im Salpeter enthalten, oder wird vom Pulver bei seiner Darstellung gebunden, und die Kohle und der Salpeter bedingen zusammen eine Stärke der adhäsiven Wirkung für diese Wassermenge, welche die Kohle für sich nicht besitzt.

Berechnet man nach dem Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff in dem ausgelaugten Pulverrückstand die im ganzen Pulver vorkommende Wasserstoffmenge, zieht diese von der Quantität ab, welche bei der Verbrennung des ganzen Pulvers gefunden wurde und nimmt den Rest zu Wasser verbunden an, so ergeben die angegebenen Pulversorten folgende Mengen von Wasserstoff und Wasser :

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	I. badisch.	II. preufs.	III. bairisch.	IV. franz.	V. deutsch.	VI. englisch.
H	0,49	0,63	0,73	0,58	0,48	0,60
H im Wasser	0,25	0,22	0,18	0,32	0,40	0,10
entspricht Wasser	2,25	1,89	1,62	2,88	3,60	0,90.

Die richtige Zusammensetzung dieser Pulverarten wäre demnach :

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	badisches	preufsisch.	bairisch.	französisch.	deutsches	englisch.
Salpeter	72,94	73,58	72,50	73,74	76,95	79,36
Schwefel	12,01	12,45	12,62	13,60	11,52	10,63
Wasser	2,25	1,89	1,62	2,88	3,60	0,90
Kohle C	10,65	10,12	11,73	10,29	9,58	8,76
Kohle H	0,49	0,83	0,73	0,58	0,48	0,60
Kohle N u. Asche	1,66	1,33	1,35	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	101,09	102,13	100,25.

Dafs die Beschaffenheit der Kohle, somit der Wasserstoffgehalt derselben, für die Eigenschaften des Pulvers von Wichtigkeit ist, unterliegt wohl keinem Zweifel; welche Bedeutung aber dieses Wasser besitzt, vermag ich nicht zu entscheiden. Das französische Kanonenpulver und die beiden Sorten von Jagdpulver geben in der Analyse einen Ueberschufs, wohl daher rührend, dafs die berechneten Werthe für das vorhandene Wasser zu hoch sind, und im englischen Jagdpulver, welches für ganz vortrefflich gilt, scheint diese Wassermenge ein Minimum zu betragen. Der ausgelaugte Rückstand des französischen Kanonenpulvers (Nr. 18), für welches 2,88 pC. auf diese Weise gebundenes Wasser gefunden wurde, verlor beim Trocknen in den Temperaturen von 100° bis 190° 2,7 pC. an Gewicht, nahm aber an der Luft innerhalb 15 Minuten genau dieselbe Wassermenge wieder auf.

Ueber die Anilidverbindungen der Brenzweinsäure;

von *A. E. Arppe.*

(Aus einer vor der finnländischen Societät der Wissenschaften zu Helsingfors am 25. November 1853 gelesenen Abhandlung.)

Da man in dem *Handbuche der Chemie* von L. Gmelin die Brenzweinsäure unter den zweibasischen Säuren aufgeführt (Bd. IV, S. 171) und als eine solche beschrieben (Bd. V, S. 595) findet, dieselbe aber in meiner Dissertation „*de acido pyrotartarico*", der gewöhnlichen Annahme gemäfs, als eine einbasische betrachtet wurde, habe ich, um für die Beurtheilung des *Basenvermögens* dieser Säure bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen, einige neue Versuche angestellt und in der Hinsicht zuvörderst ihre Amid- und Anilidverbindungen untersucht.

Gleichwie die Ergebnisse der schon früher von mir veröffentlichen Untersuchung über das Bipyrotartamid *) (oder Pyrotartimid, wie diese Verbindung wohl heifsen mufs), sind auch die in der folgenden Abhandlung anzuführenden Thatsachen für die Ansicht, dafs die Brenzweinsäure eine zweibasische sey, günstig, ja, sie könnten für entscheidend gelten, wenn die Regel, dafs einbasische Säuren weder Anile noch Imide hervorbringen, als eine in allen Fällen stichhaltige sich bewähren sollte.

Brenzweinsäure und Anilin scheinen sich zu einem eigentlichen Salz mit einander nicht verbinden zu können; denn sowohl die wässerige wie die alkoholische Lösung beider Körper trocknet zu einem braunen, zähen Syrup ein.

Wenn man dagegen krystallisirte Brenzweinsäure mit Anilin zusammenschmilzt und während ungefähr zehn Minuten

---

*) Acta Soc. Scient. Fennicae. Tom. IV, p. 13.

die Mischung in einer Temperatur von einigen und hundert Graden erhitzt, so bekommt man zwar auch jetzt eine braune, dickflüssige Masse, welche sich selbst überlassen in diesem Zustande lange beharrt, aber nach dem Umrühren mit einem Glasstabe allmälig zu krystallisiren anfängt und ganz fest und hart wird, wenn man auf 1 Aeq. Anilin ($C^{12}H^{7}N$) 2 Aeq. der Säure ($C^{5}H^{4}O^{4}$) genommen hat. Sie hat eine schmutzig rothe Farbe und ist unreines *Pyrotartanil.*

Giefst man Anilin tropfenweise unter Umrühren zum Brenzweinsäure-Anhydrid, so tritt eine so starke Erhitzung ein, dafs die Masse brennend heifs wird. Darunter gesteht sie zu einem krystallinischen Brei, welcher durch hinlänglichen Zusatz von Anilin sich bröckelt und fast ganz eintrocknet. Diese röthliche Masse ist unreine *Pyrotartanilsäure.* Im Zusammenhange mit diesen zwei Aniliden werde ich in der folgenden Beschreibung auch einige von denselben hergeleitete Körper anführen.

1. *Pyrotartanil.*

Die Reindarstellung dieses Körpers wird dadurch erzielt, dafs man das rohe Product in kochendem Wasser auflöst, die Lösung mit Thierkohle versetzt und filtrirt. Es scheidet sich aus der gelblichen Flüssigkeit ein fast weifser, pulverförmiger Körper aus, welcher nach dem Erkalten sehr kleine, krystallinische Körner darstellt. Behandelt man den so gewonnenen, mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag noch einmal mit Thierkohle, so wird er vollkommen schneeweifs.

Der weifse, geschmack- und geruchlose pulverförmige Körper zeigt sich bei näherer Betrachtung krystallinisch und unter dem Mikroscope als aus feinen Nadeln bestehend.

Das Pyrotartanil schmilzt schon bei 98° und fliefst in kochendem Wasser wie ein Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die feste Masse ist im Bruche eben,

fühlt sich fett an und besitzt auch den matten Glanz der Fette.

Es ist ohne Zersetzung flüchtig; schon bei 140° sublimirt es ziemlich rasch unter Entwicklung eines schwach riechenden Dampfes, der in Form einer sehr zarten Krystallisation an kalte Körper sich anlegt. Beim Kochen, wobei die Temperatur allmälig bis nahe 300° steigen kann, wird es theilweise zersetzt, wobei jedoch der gröfste Theil als ein ziemlich reines, mehr oder weniger deutlich krystallinisches Sublimat, oder als ein erstarrtes Destillat im Retortenhalse wieder erhalten wird. Ein sehr unreines Pyrotartanil kann demnach zweckmäfsig durch eine langsame Destillation gereinigt werden.

Sogar im kochenden Wasser ist das Pyrotartanil schwer auflöslich; Alkohol nimmt es dagegen sehr leicht auf und unterstützt im hohen Grade das Lösungsvermögen des kochenden Wassers, ohne die Abscheidung des Pyrotartanils beim Erkalten zu verhindern. Schwacher Weingeist ist demnach das beste Lösungsmittel, wenn man unreines Pyrotartanil durch Thierkohle zu entfärben hat. Auch in Aether ist es leicht auflöslich, desgleichen in den gewöhnlichen Säuren.

Von den Alkalien wird es ohne Veränderung aufgenommen, beim Erwärmen aber erst in die Pyrotartanilsäure verwandelt und dann durch die festen Alkalien in Anilin und Brenzweinsäure zersetzt.

Mit einer sehr concentrirten Salpetersäure wird Pyrotartonitranil gewonnen, welches weiter unten beschrieben werden soll.

Die Zusammensetzung des Pyrotartanils wurde durch eine in dem Liebig'schen Apparate ausgeführte Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs gefunden, wobei 0,293 Grm. der bei 100° geschmolzenen Substanz 0,75 Kohlensäure und 0,156 Wasser lieferten.

Diese Zahlen bestätigen vollkommen die theoretisch vorausgesetzte Formel des Pyrotartanils :

$$C^{22}H^{11}NO^{4}$$

oder : $C^{12}H^{7}N$, $C^{10}H^{8}O^{8}$ — 4 HO, wie folgende Zusammensetzung zeigt :

			gefunden
C^{22}	132	69,84	69,81
H^{11}	11	5,82	5,92
N	14	7,41	—
O^{4}	32	16,93	—
	189	100,00.	

2. *Pyrotartanilsäure.*

Aus dem rohen Präparate, zu dessen Gewinnung man das durch Destillation der Brenzweinsäure erhaltene wässerige Oel verwenden kann, wird diese Säure nach der eben für die Reindarstellung des Pyrotartanils gegebenen Vorschrift farblos erhalten, wobei man als Auflösungsmittel entweder 20 bis 24 Theile Wasser, oder vortheilhafter wässerigen Weingeist anwendet.

Aus der kochend heifsen, mit Thierkohle behandelten Auflösung schlägt sich die Pyrotartanilsäure beim Erkalten in grofser Menge nieder. Sie ist sehr voluminös und besteht aus glänzenden Krystallnadeln, welche in einer weniger concentrirten Auflösung sich sternförmig an einander legen und, wie das Mikroscop darthut, die Gestalt rectangulärer Säulen mit gerade angesetzten Endflächen besitzen.

Die Pyrotartanilsäure kann bis 140° fast ohne Gewichtsverlust erhitzt werden; ihr Schmelzpunkt liegt bei 147°; sie giebt dabei Wasser ab und wird theilweise in das leichter schmelzbare Pyrotartanil übergeführt; die einmal geschmolzene Säure schmilzt demzufolge schon bei 140°.

In Wasser ist diese Säure ziemlich schwerlöslich, doch wird sie in gröfserer Mengè als das Pyrotartanil davon aufgenommen; von Alkohol dagegen wird sie leicht aufgelöst und aus dieser Auflösung durch Wasser krystallinisch niedergeschlagen. Zu Aether und den Säuren bietet sie kein Verhalten dar, das von dem des Pyrotartanils wesentlich verschieden wäre. Mit einem Ueberschufs von Kali gekocht wird sie zersetzt. Es mag endlich angeführt werden, dafs weder das Pyrotartanil noch die Pyrotartanilsäure mit Chlorkalklösung die characteristische Reaction des Anilins hervorbringen.

Die Pyrotartanilsäure ist eine sehr beständige, wenn auch eine ziemlich schwache Säure; sie röthet Lackmuspapier, treibt aus den Carbonaten die Kohlensäure aus; giebt mehrere krystallisirbare Salze, sie wird aber von anderen Säuren, sogar der Essigsäure, aus den Salzlösungen krystallinisch abgeschieden. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht auflöslich, die der Metalloxyde schwerlöslich.

In einer Auflösung von neutralem pyrotartanilsaurem Ammoniak bringen daher weder Chlorbarium oder Chlorcalcium, noch Baryt- oder Kalkwasser Niederschläge hervor; schwefelsaures Zinkoxyd giebt erst nach einer Zeit eine Trübung. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt einen bläulich-grünen, Quecksilberchlorid einen weifsen, Eisenchlorid einen gelblichrothen Niederschlag.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate:

1) 0,411 Grm., bei 140° getrocknet, gaben 0,962 Kohlensäure und 0,242 Wasser.

2) 0,3233 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,754 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

In 100 Theilen hat man demnach gefunden:

	1.	2.
Kohlenstoff	63,84	63,60
Wasserstoff	6,54	6,32,

Zahlen, die zu der Formel :

$$C^{22}H^{13}NO^{6},$$

d. h. $C^{12}H^{7}N$, $C^{10}H^{8}O^{8}$ — 2 HO führen. Sie erfordert nämlich nach der Berechnung :

C^{22}	132	63,77
H^{13}	13	6,28
N	14	6,76
O^{6}	48	23,19
	207	100,00.

Von dem bei 100° getrockneten Silbersalze wurden 0,4205 Grm. verbrannt und daraus 0,1445 metallisches Silber als Rückstand erhalten, eine Quantität, die 34,36 pC. entspricht. Das Aequivalentgewicht der Säure wird nach dieser Analyse 207,5; die Verbindung

$$AgO, C^{22}H^{12}NO^{5}$$

verlangt nach der theoretischen Berechnung 34,42 pC. Silber (Ag = 108,1).

Von den Salzen der Pyrotartanilsäure habe ich folgende dargestellt :

Pyrotartanilsaures Ammoniak trocknet zu einer krystallinisch-strahligen Masse ein, verliert leicht Ammoniak und wird von Wasser in der Wärme zersetzt; in der Kälte, wenn es vollkommen neutral ist, wird es leicht aufgelöst; entsteht auch durch Kochen des Pyrotartanils mit Ammoniak.

Pyrotartanilsaures Kali gleicht dem Ammoniaksalz und ist in Wasser leicht auflöslich.

Pyrotartanilsaures Natron trocknet zu einer verworrenen Krystallmasse ein.

Pyrotartanilsaurer Baryt wird nach langem Trocknen im Exsiccator körnig krystallinisch.

Pyrotartanilsaurer Kalk bildet matte seideglänzende Nadeln.

Pyrotartanilsaures Bleioxyd bildet einen weifsen Niederschlag, der durchs Kochen klebrig, sich selbst überlassen aber körnig krystallinisch wird und dann erst bei einer

höheren Temperatur schmilzt; ist löslich in essigsaurem Bleioxyd und in kochendem Wasser. Eine Bestimmung des Bleioxyds hat zu der Formel:

$$PbO, C^{22}H^{12}NO^{5}$$

geleitet.

Pyrotartanilsaures Silberoxyd stellt einen pulverförmigen weifsen Körper dar, der mit Wasser eine Auflösung giebt, woraus sich beim Verdampfen kleine runde Krystallaggregate ausscheiden, welche unverändert die Zusammensetzung des neutralen Salzes besitzen.

3. *Pyrotartonitranil.*

Diese Verbindung, wo 1 Aeq. Wasserstoff im Pyrotartanil durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt ist, entsteht mit der gröfsten Leichtigkeit bei der Auflösung von Pyrotartanil in der höchst concentrirten, durch Rectification mittelst Schwefelsäure gewonnenen Salpetersäure. Die Lösung wird vorübergehend roth und erscheint, wenn diese Reaction nicht mehr eintritt, gelb gefärbt; sie läfst durch Zusatz von Wasser ein allmälig erstarrendes Oel sich abscheiden, welches in kochendem Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt, zu langen, kugelförmig zusammengestellten Krystallnadeln anschiefst und das reine Pyrotartonitranil darstellt.

Diese Verbindung schmilzt bei 155° und erstarrt schon bei 153° krystallinisch, ist bei vorsichtiger Erhitzung unzersetzt sublimirbar, in Alkohol und Aether auflöslich, in Wasser fast unlöslich; wird durch Kochen mit Ammoniak in eine Säure übergeführt, die auch durch die Einwirkung der fixen Alkalien entsteht, von diesen aber leicht in eine gelbe krystallisirende Substanz zersetzt wird.

Bei der Elementaranalyse wurde aus 0,3596 Grm. im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0,743 Kohlensäure und 0,1405 Wasser erhalten.

Die Berechnung nach der Formel

$$C^{22}\ (H^{10}NO^{4})\ NO^{4}$$

gestaltet sich folgendermafsen :

			gefunden
C^{22}	132	56,41	56,35
H^{10}	10	4,27	4,34
N^{2}	28	11,97	—
O^{8}	64	27,35	—
	234	100,00.	

4. *Pyrotartonitranilsäure.*

Das Pyrotartanil, $C^{22}H^{11}NO^{4}$, steht in gewisser Beziehung sehr nahe dem von Gottlieb dargestellten Citraconanil *), $C^{22}H^{9}NO^{4}$, welches durch Salpeter-Schwefelsäure in Citracondinitranil **) verwandelt wird. Da Gottlieb aus dieser Verbindung durch die Einwirkung der Alkalien die entsprechende Säure dargestellt und auch das Dinitranilin isolirt hat, konnte man leicht auf die Vermuthung gerathen, dafs man in dem Pyrotartonitranil ein Mittel haben würde, das Nitranilin zu gewinnen, die von Hofmann und Muspratt ***) durch ein sehr umständliches Verfahren erhaltene Base, deren Auftreten im gegenwärtigen Falle von besonderem Interesse zu seyn schien. Wie die Versuche diese Vermuthung bestätigt haben, wird die folgende Darstellung zeigen.

Wenn man in eine etwas verdünnte kochende Auflösung von kohlensaurem Natron Pyrotartonitranil einträgt, so wird dieses sehr bald aufgelöst, während die Lösung eine hellgelbe Farbe annimmt und eine schwache Entwickelung von

*) Diese Annalen LXXVII, 277.

**) Ebendaselbst LXXXV, 21.

***) Ebendaselbst LVII, 215.

Kohlensäure wahrnehmbar ist. Läfst man die gelbe Auflösung erkalten, so scheiden sich aus derselben gelbe Krystalle aus, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die klare gelbe Auflösung enthält hauptsächlich Pyrotartonitranilsäure, welche Salpetersäure, im Ueberschufs zugesetzt, in gelblichen Flocken niederschlägt. Sie wird theils durch Kochen mit Thierkohle, theils durch Umkrystallisiren entfärbt, ist aber nur mit Schwierigkeit vollkommen rein zu erhalten.

Sie ist sogar im kochenden Wasser sehr schwer auflöslich, dagegen löst sie sich leicht in Weingeist und in Aether; aus einer gesättigten Auflösung scheidet sie sich deutlich krystallinisch aus und stellt, unter dem Mikroscope betrachtet, rhombische Tafeln, deren Winkel 60 und 120° betragen, dar. Sie schmilzt bei etwas über 150°. Sie ist eine so schwache Säure, dafs sie die Kohlensäure nur mit Schwierigkeit austreibt.

Die Analyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat :

0,2225 Grm. gaben 0,428 Kohlensäure und 0,098 Wasser, woraus die Formel :

$$C^{22}\ (H^{12}NO^{4})\ \overline{NO^{6}}$$

entwickelt wird, wie folgende Vergleichung darthut :

			gefunden
C^{22}	132	52,38	52,46
H^{12}	12	4,76	4,89
N^{2}	28	11,11	—
O^{10}	80	31,75	—
	252	100,00.	

Die Salze dieser Säure sind theils sehr unbeständig, theils unkrystallisirbar.

Das *Kalisalz* existirt kaum in fester Form; denn die Lösung der Säure in Kali wird leicht zersetzt und dabei intensiv gelb gefärbt.

Das *Ammoniaksalz* trocknet zu einem Syrup ein.

Das *Silbersalz* fällt in weifsen Flocken nieder und enthält 30,13 pC. metallisches Silber, wodurch die für die Säure aufgestellte Formel bestätigt wird, da sie 30,10 Metall im Silbersalz voraussetzt.

5. *Nitranilin.*

Mit diesem Namen bezeichne ich den gelben Körper, der durch Einwirkung fixer Alkalien auf die Pyrotartonitranilsäure entsteht, obgleich derselbe mit dem von Muspratt und Hofmann so benannten organischen Alkali nicht identisch zu seyn scheint.

Wie schon oben angeführt wurde, wird das Pyrotartonitranil von kohlensaurem Natron aufgelöst und durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in die Pyrotartonitranilsäure übergeführt, welche allmälig in Brenzweinsäure und Nitranilin zerfällt. Um diese Zersetzung vollständig zu bewirken, mufs das Kochen mehrere Stunden unterhalten werden, auch wenn man nur mit einigen Grammen Pyrotartonitranil arbeitet. Die Operation ist beendigt, wenn Salpetersäure keinen Niederschlag von Pyrotartonitranilsäure mehr hervorbringt.

Die gelbe Lösung giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von schönen, gelben, äufserst dünnen rhombischen Tafeln, deren Winkel annähernd 125 und 55 Grade betragen. Sie werden auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Um die Zersetzung des Pyrotartonitranils zu beschleunigen, kann man das kohlensaure Natron durch kaustisches Kali ersetzen, wodurch man beim Erwärmen fast augenblicklich eine gelbe Auflösung erhält, die bald roth wird und Nitranilin in Nadeln abscheidet. Das so erhaltene Präparat mufs aber

mehrmals umkrystallisirt werden, um mit der reinen gelben Farbe der erwähnten Tafeln zu erscheinen.

Aus einer Auflösung in kochendem Wasser krystallisirt das Nitranilin in gelben, glänzenden Nadeln, welche zolllang werden können, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt war. Das Nitranilin tritt demnach sowohl ausgezeichnet nadelförmig als tafelförmig ausgebildet auf, und kann beide diese Gestalten beim Sublimiren annehmen. Es schmilzt nämlich bei 144°, verflüchtigt sich bei derselben Temperatur und bildet zwischen zwei Uhrgläsern und im Kolben ein schönes, aus glänzenden Nadeln und Tafeln bestehendes Sublimat. Rascher erhitzt stöfst es einen gelben Rauch aus, der kalte Körper schwefelgelb beschlägt.

In kaltem Wasser ist das Nitranilin schwer auflöslich, hat aber ein ausgezeichnetes Vermögen, dasselbe gelb zu färben; im kochenden löst es sich viel leichter und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig aus. Auch in Alkohol und Aether ist es auflöslich.

Das Nitranilin ist eine schwache Salzbasis, welche mit den Säuren krystallisirbare Salze liefert, die von Wasser wie von Alkalien zersetzt werden, in fester Form farblos, in Auflösungen gelb erscheinen. Das Chlorplatin-Doppelsalz ist in Wasser und Alkohol auflöslich.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich aus 0,233 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz 0,4445 Kohlensäure und 0,093 Wasser, welche Zahlen zu der von Muspratt und Hofmann für das von ihnen untersuchte Nitranilin aufgestellten Formel führen, was man aus folgender Vergleichung ersehen kann.

			gefunden
C^{12}	72	52,17	52,03
H^{6}	6	4,35	4,44
N^{2}	28	20,29	—
O^{4}	32	23,19	—

Wie man leicht findet, enthält die Pyrotartonitranilsäure die Bestandtheile des Nitranilins und der wasserfreien Brenzweinsäure; es ist nämlich :

$$C^{22}H^{12}N^{2}O^{10} = C^{12}H^{6}N^{2}O^{4} + C^{10}H^{6}O^{6}.$$

Vergleicht man nun mit den obigen Angaben die Beschreibung, welche Muspratt und Hofmann von dem Nitranilin gegeben haben, so findet man, dafs die von uns untersuchten Körper, was die Farbe, Krystallisation, Zusammensetzung, das allgemeine Verhalten bei dem Erhitzen und zu den Lösungsmitteln betrifft, vollkommen oder sehr nahe mit einander übereinstimmen; die grofse Verschiedenheit aber, welche in gewissen andern Beziehungen unter denselben herrscht, wird die folgende Zusammenstellung anschaulich machen :

Nitranilin von Muspratt *und* Hofmann :	*Nitranilin von* Arppe :
»Der Geschmack ist brennend süfs.«	Der Geschmack ist so schwach, dafs darüber nichts Bestimmtes angegeben werden kann.
»Sublimirt am schönsten, wenn man es in einem Wasserbade erhitzt.«	Sublimirt in kaum wahrnehmbarer Menge auf dem Wasserbade.
»Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 110° C.«	Schmilzt bei 144°.
»Destillirt fast ohne Rückstand.«	Hinterläfst bei der Destillation einen sehr bedeutenden kohligen Rückstand.
»Salpetersäure zerlegt das Nitranilin mit Heftigkeit.«	Wird von Salpetersäure, sogar der sehr concentrirten, ohne sichtbare Zersetzung aufgelöst.
»Beim Auflösen in Salzsäure verschwindet die Farbe vollkommen.«	Die Auflösung in Salzsäure ist gelb; nur wenn die Säure sehr vorwaltet, ist die Lösung farblos; Zusatz von Wasser bringt die gelbe Farbe wieder hervor.
»Das chlorwasserstoffsaure Nitranilin ist aufserordentlich löslich in Wasser.«	Das salzsaure Salz wird von Wasser zersetzt, wobei das Nitranilin niedergeschlagen wird.

Diese letzte Reaction halte ich für eine sehr characteristische; das chlorwasserstoffsaure Nitranilin bildet nämlich schöne farblose Krystalle, welche von der geringsten Menge Feuchtigkeit gelb werden; durch Zusatz von mehr Wasser werden sie vollständig zersetzt.

Da aber das Nitranilin zu den Anilidverbindungen der Brenzweinsäure, dem eigentlichen Gegenstande dieser Abhandlung, nur in entfernterer Beziehung steht, will ich die Beschreibung desselben hier abbrechen, und erst nach neuen Untersuchungen, nachdem ich mir das Präparat von Muspratt und Hofmann verschafft und das Verhalten anderer, möglicherweise leichter zu gewinnenden Nitranilsäuren zu den Alkalien untersucht, zu entscheiden versuchen, ob die Formel des Nitranilins zweien verschiedenen Körpern zukommt, oder ob die angeführten Verschiedenheiten auf irgend eine Weise ausgeglichen werden können.

Heizkraftbestimmung des Torfes von Seifenberg und Schleepern bei Riga;

von Dr. *R. Kersting.*

Die zu beschreibenden Versuche hatten einen rein practischen Zweck. Sie wurden angestellt um zu erfahren, ob die Torflager der Rigaer Ländereien zum Vortheil der Stadt ausgebeutet werden können. Demnach sollte nicht die ganze Wärmemenge gemessen werden, welche der Brennstoff im Stande ist zu erzeugen, sondern nur der Theil davon, der bei Anwendung in gewöhnlichen Oefen nutzbar wird. Im täglichen Leben braucht man die Brennstoffe zu zweierlei Zwecken: zum Stubenheizen und Kochen. Beim Heizen ist

der Feuerraum meist von glühenden Ofenwänden umschlossen, wodurch weit höhere Temperatur der brennenden Massen bewirkt wird, als beim Kochen, da die Kochtöpfe dem Feuer viel Wärme entziehen. Die verschiedene Entzündlichkeit der Brennstoffe bedingt einen abweichenden Brennwerth für beide Zwecke, und so forderte die vorliegende Frage zwei Versuchsreihen in Apparaten, welche den gewöhnlichen Koch- und Heizöfen nahe stehen. Als vergleichender Mafsstab dienten Versuche mit Kiefernholz.

A. *Versuche im Kochofen.*

Die Wärme des Feuers wurde in siedendheifses Wasser geleitet und die Menge des erzeugten Dampfes als ihr unmittelbarer Mafsstab benutzt. Als Apparat diente ein eiserner Maschinendampfkessel mit innerer Feuerung. Derselbe war in einem Hofe aufgestellt. Er hatte die Form eines aufrechten Cylinders von 6½′ Höhe, 3½′ Dicke und 2500 Pfund Wasserinhalt. In dem unteren Boden war für die Feuerung ein kleiner aufrechter Cylinder von 2½′ Höhe und Breite eingenietet, nach unten offen und mit einem Rost versehen. Statt des einfachen Rauchrohres führten vom oberen Boden des Feuercylinders 49 offene Röhren durch den Wasser- und Dampfraum aus dem oberen Boden des Kessels in die Esse. Diese Röhren waren zwei Zoll weit. Als Heizthür diente ein 1 Fufs weites viereckiges Rohrstück, das seitlich, vier Zoll über dem Roste, eine viereckige Oeffnung des Heizcylinders mit einer gleichen der äufseren Kesselwand verband. Alle diese Theile waren wasserdicht vernietet. Wenn diefs Gefäfs durch sein Wasserloch mit Wasser gefüllt war, so konnte man es als einen Ofen betrachten, dessen ganze Feuerung, mit alleiniger Ausnahme der Rostfläche und Heizthür, von Wassertöpfen eingeschlossen war. Um die Abkühlung der Aufsen-

wand möglichst zu vermeiden, war der ganze Apparat in eine dreifache Hülle von Bretern und Bettdecken gekleidet. Auf die obere Mündung der 49 Rauchröhren wurde in Ermangelung eines ordentlichen Schornsteines ein drei Fuſs langes, 1¼′ weites eisernes Rohr gesetzt.

Ein gläsernes Wasserstandrohr mit genauer Scala zeigte die Wassermenge im Kessel bis auf 5 Pfund sicher und 1 Pfund annähernd an. Der Nullpunkt stand im oberen Fünftel der Kesselhöhe, so daſs bei diesem Wasserstand ⅘ mit Wasser gefüllt waren und ⅕ als Dampfraum leer blieb. Von hier führte eine zollweite Oeffnung ins Freie. Vor jedem Versuche wurde das Wasser im Kessel durch ein vorläufiges Holzfeuer bis zum Sieden erhitzt, darauf alles Feuer schnell herausgenommen und der Nullpunkt genau regulirt. Von jedes Mal 50 Pfund Brennstoff wurde ⅓ bis ¼ zur Anfeuerung in den heiſsen Ofen gelegt, dieſs mit wenig Spähnen entzündet, und das Uebrige stückweise in gleichmäſsigen Zwischenräumen von 5 bis 8 Minuten nachgelegt, so daſs immer ein Feuer mit wenig Rauch und möglichst gleicher Heftigkeit unterhalten blieb. Dabei zeigte die Essenluft 8 Fuſs über dem Roste 150° bis 200°. Wenn die 50 Pfund Brennstoff bis auf 1 Pfund Kohle, etwa so viel als die Spähne zum Anzünden, verbrannt waren, wurde an der Scala das als Dampf entwichene Wasser gemessen.

Es darf nicht verschwiegen werden, daſs die Versuche sehr erschwert wurden durch die Nothwendigkeit, den Apparat im Freien aufzustellen, bei sehr ungleichem Decemberwetter. Die Lufttemperatur schwankte zwischen 5° Wärme und 10° Kälte, und Sturm wechselte mit Windstille, Regen, Schnee und Sonnenschein. Die hieraus entstandenen groſsen Unregelmäſsigkeiten konnten nur durch eine hinreichend groſse Anzahl von Versuchen ausgeglichen werden.

Heizung mit Kiefernholz.

Dasselbe war in Kurland vor ½ Jahr gefällt, derbe Scheite von 18 bis 24″ Länge, 4″ Breite, 2″ Dicke, durchschnittlich 2½ Pfund schwer. Spec. Gewicht 0,6; 1 Cubikfufs wog 42 Pfund und enthielt 0,5 Pfund Asche, d. i. 1,2 pC.

7,9	„ Wasser	18,8	„
33,6	„ Rest	80,0	„
42,0	„	100,0	„

Eine Bestimmung des C und H durch Elementaranalyse oder der brennbaren Bestandtheile durch Reduction von Bleioxyd gestatteten die Umstände nicht; daher dient als einziger Anhaltepunkt für analytische Controle der Heizversuche die Bestimmung der brennbaren und flüchtigen Stoffe als Rest, nach Abzug von Asche und Wasser.

Acht Heizungen ergaben eine mittlere Brennzeit von 1 Stunde 40 Minuten und eine mittlere Dampfmenge von 106 Pfund.

Heizung mit Seifenberger Torf.

Er war vor ½ Jahr gestochen und lufttrocken. Farbe: hellbraun; Form der Stücke: Mauerziegeln ähnlich; gegen 11″ lang, 5″ breit, 4″ dick und 2½ Pfund schwer. Zusammenhang: moosig, locker. Spec. Gewicht 0,18; 1 Cubikfufs wog 13 Pfund und enthielt:

0,14	Pfund Asche, d. i.	1,1	pC.
4,42	„ Wasser	34,4	„
8,44	„ Rest	64,9	„
13,00	„	100,0	„

Das Feuer zeigte im Inneren stetige Rothgluth und wenig Rauch. Aus 6 Versuchen ergab sich eine mittlere Brennzeit von 1 Stunde 29 Minuten und eine mittlere Dampfmenge von 70 Pfund.

Heizung mit Schleepern'schem Torf.

Er war so lange an der Luft getrocknet, wie der vorige; Farbe der oberen Schichten chocoladebraun, der tieferen kohlschwarz; Form gleich dem Seifenberger Torf, zum Theil sattelförmig zusammengetrocknet. Zusammenhang : erdig, dicht wie trockener Lehm und fester. Spec. Gewicht der verschiedenen Schichten sehr verschieden, von 0,10 bis 0,47. Im Mittel wog 1 Cubikfufs 24 Pfund und enthielt :

0,55	Pfund	Asche, d. i.	2,3	pC.
6,27	„	Wasser	26,1	„
17,18	„	Rest	71,6	„
24,00	„		100,0	„

Das Feuer zeigte hellere Gluth und weniger Rauch, als das vom Seifenberger Torf.

Das Mittel aus 8 Versuchen war : 1 Stunde 47 Minuten Brennzeit und 95 Pfund Dampf.

Zusammenstellung der Kochversuche.

Da von diesen drei Brennstoffen gleiche Gewichte in fast gleicher Zeit verbrennen, so kann ihr Brennwerth und ihre Heizkraft gleich der Dampfmenge gesetzt werden, welche gleiche Gewichte entwickeln :

50 Pfd.	Kiefernholz	gaben	106 Pfd.	Dampf,	d. i. Heizkraft	= 1
50 „	Seifenb. Torf	„	70 „	„	„	= 0,66
50 „	Schleep. Torf	„	95 „	„	„	= 0,90.

Vergleicht man diese Zahlen mit dem Brennstoffgehalt, wie er annähernd durch Abzug von Asche und Wasser bestimmt wurde, so erhält man nahe dasselbe Verhältnifs :

100 Pfd.	Kiefernholz	haben	80,0 Pfd.	Brennstoff		= 1
100 „	Seifenberger Torf	„	64,9 „	„		= 0,81
100 „	Schleep. Torf	„	71,6 „	„		= 0,89.

Nur ist die gefundene Heizkraft des Seifenberger Torfes auffallend gelinger, als sein Gehalt an Brennstoff, was auf sehr unvollständige Verbrennung im angewandten Apparate schliefsen läfst. Die Vergleichung der Heizkräfte mit den Anschaffungskosten ergab in Riga, beim Anwenden zum Kochen, für den Seifenberger Torf ein ungünstiges, für den andern hingegen ein günstiges Resultat.

B. *Versuche im Heizofen.*

Zur weiteren Werthschätzung des Seifenberger Torfes, der besondere Bedeutung für Riga hat, stellte einige Monate später der Stadtoberförster Fritsch eine Reihe von Heizversuchen in seinem Darrzimmer für Tannenzapfen an.

Er ging dabei von der Voraussetzung aus, dafs bei gleichen Mengen Brennstoff die erlangten Temperaturgràde sich verhalten, wie die Heizkräfte. Diese Voraussetzung ist zwar nicht richtig, da durch die Ausdehnung der Zimmerluft und durch den Umstand, dafs die Heizthür im Zimmer war, Verluste stattfanden, welche die Temperaturgrade immer zu gering erscheinen lassen, so dafs sie kein absolutes Mafs für die gewonnene Wärme abgeben. Weil jedoch die Heizresultate nicht weit von einander abweichen, so ist auch die Fehlerquelle hier nicht bedeutend, und in Ermangelung anderer Versuche im Kachelofen, sind die hier zu beschreibenden sehr beachtenswerth, zumal da sie so grofse Verschiedenheit mit den Kochversuchen zeigen.

Das wahre Verhältnifs der Heizkräfte würde in Fritsch's Apparat gefunden worden seyn, wenn man ermittelt hätte, wie viel Pfund Torf eine gleiche Temperaturerhöhung wirken, als 100 Pfund Holz. Natürlich unter sonst gleichen Umständen. Dann hätten sich die verbrauchten Mengen verhalten umgekehrt wie die Heizkräfte der Brennmaterialien.

Das Darrzimmer hielt gegen 4000 Cubikfufs Luftraum. In der Mitte desselben stand der Ofen mit der Heizthür im Zimmer. Er war 9½′ lang, 1⅝′ breit, 6¼′ hoch, von braunglasirten Kacheln, welche mit Ziegeln gefüttert fünf Zoll dicke Wände bildeten. Sonach hatte der Ofen 113 Cubikfufs äufseres Volum und gegen 40 Cubikfufs Steinmasse. - Von der Feuerstelle ging die erhitzte Luft durch vier über einander angebrachte Heizcanäle im Innern des Ofens. In das vom Feuer entfernteste Ende der oberen Canalwand war eine faustgrofse Höhlung gebohrt, in welche ein Thermometer so eingekittet wurde, dafs seine Kugel von heifser Luft umgeben in Mitte der Mauermasse stand. Diefs Thermometer diente als Mafsstab der mittleren Ofenwärme. Zur Messung der Luftwärme im Zimmer wurden drei Thermometer in gleichen Abständen vom Ofen und den Wänden aufgehängt. Jede Feuerung begann, wenn das Thermometer der Ofenwand gerade auf 35° gefallen war. Sie wurde mit je 100 Pfund Brennmaterial ganz so ausgeführt, wie in gewöhnlichen Stubenöfen, und dauerte 2 bis 3 Stunden, wobei die Ziegelwände des Feuerraums hell glühten. Nach Abgang des Feuers schlofs man die Essenklappe. Sämmtliche Thermometer wurden 24 Stunden lang, nämlich vom Beginn des Feuerns bis zur Abkühlung auf die Anfangstemperatur, viertelstündlich beobachtet. Das Kiefernholz war dem zu den Kochversuchen angewendeten ganz ähnlich. Der Seifenberger Torf hingegen war etwas trockener, als der frühere, sonst von derselben Sorte. Er hatte 27 pC. Wasser, daher berechnet sich sein Brennstoffgehalt auf 71,9 pC.; da der des Holzes 80 pC. war, so verhält sich das Holz zum Torf wie 1 : 0,9.

Fünf Heizungen mit Holz und fünf andere mit Torf, bei günstigem Wetter angestellt, gaben mehrere Reihen gut übereinstimmender Thermometerbeobachtungen, von denen hier nur einige Mittelzahlen angeführt werden sollen :

	Ofenwärme		Zimmerwärme	
	Holz	Torf	Holz	Torf
Beim Beginn der Feuerung	35°	35°	22°	22°
Nach 2 Stunden	62	57	25	24
„ 4 „	85,5	82,5	30	24
„ 6 „	81	79	31,5	30
„ 12 „	59,5	56,5	30	29
„ 18 „	46,5	43,5	27,5	26,5
„ 24 „	36	35,5	23	22,5.

Die aus allen Beobachtungen berechnete mittlere Erwärmung über die Anfangstemperatur für den ganzen Versuch von 24 Stunden beträgt :

durch 100 Pfd. Holz in der Ofenwand 22°,8 = 1, im Zimmer 6°,3 = 1
„ 100 „ Torf „ „ „ 20°,0 = 0,877 „ „ 5°,2 = 0,825.

Aus der Ofen- und Lufterwärmung ergiebt sich das mittlere Verhältnifs der Holzwirkung = 1
zu der Torfwirkung = 0,85,
welches mit dem des Brennstoffgehaltes beider Materien, nämlich 1 : 0,9, näher übereinstimmt, als bei den Kochversuchen. Nach den Heizversuchen kann der Seifenberger Torf auch dem Preise nach mit dem Kiefernholze in die Schranken treten.

Als Gesammtresultat wurde gefunden, dafs in runden Zahlen der Moostorf von Seifenberg dem Gewicht nach zum *Heizen* $\frac{4}{5}$, zum *Kochen* $\frac{2}{3}$ so viel werth ist, als Kiefernholz; ein Unterschied zwischen Heizen und Kochen, der für das tägliche Leben von Bedeutung ist.

Die Schwefelquelle von Schöneck bei Segewold an der Aa in Liefland;
untersucht von *Demselben.*

Von den fünf nahe bei einander entspringenden, ziemlich gleichen Quellen, wurde diejenige genau untersucht, welche dem Gute Schöneck am nächsten liegt und Nr. 1 genannt ist. Sie gab in einer Secunde 3,96 preufsische Pfunde Wasser von 1,00013 spec. Gewicht und 5°,2 R. bei 8° Lufttemperatur im Herbst 1851.

Das Wasser ist krystallklar, schmeckt und riecht nach faulen Eiern, röthet Lackmus vorübergehend, und setzt beim ruhigen Stehen in Glasgefäfsen nur wenig Gasblasen an deren Wände ab.

Der Schwefelwasserstoffgehalt wurde als Schwefelsilber gewogen. Die Gewichtsbestimmung der übrigen Bestandtheile wurde nach den Methoden gemacht, welche Fresenius in seinem Werk über quantitative Analyse, zweite Auflage, Seite 379 u. f. angiebt. Es reicht daher zur Beurtheilung ihres Werthes hin, auf diefs Buch zu verweisen und anzugeben, wie grofse Mengen Quellwasser zu jeder Bestimmung verwendet wurden.

Quelle Nr. 1.

	In 1 Pfund = 7680 Gran	In 1000 Theilen	Zur Bestimmung verwendete Menge des Quellwassers
KO, SO_3	0,118 Gran	0,0153 Theile	113 Loth (für KO, SO_3 und NaO, SO_3)
NaO, SO_3	0,213 „	0,0277 „	
NH_3, SO_3	0,021 „	0,0027 „	192 „
CaO, SO_3	0,651 „	0,0846 „	56½ „ (für CaO, SO_3 bis SiO_3)
$CaCl$	0,018 „	0,0023 „	
CaO, CO_2	2,004 „	0,2605 „	
MgO, CO_2	0,569 „	0,0740 „	
FeO, CO_2	0,059 „	0,0077 „	
Al_2O_3	0,013 „	0,0017 „	
SiO_3	0,139 „	0,0181 „	
Organ. Materie	0,107 „	0,0139 „	64 „
Salze zusammen	3,912 „	0,5085 „	18 „
SH	0,043 „	0,0056 „	160 „
CO_2	1,164 „	0,1490 „	18 „

Dem Maſse nach betragen die Gase bei 16° R. und 28 Zoll Barometerstand:

	In 1 Pfund = 30,6 Cubikzoll	In 1000 Cubikzoll
SH	0,102 Cubikzoll	3,333 Cubikzoll
CO_2	2,157 „	70,589 „

Die als Gas angeführte Kohlensäure reicht gerade hin, um mit den Erden doppelt-kohlensaure Salze zu bilden. Auf die folgenden Stoffe wurde vergeblich geprüft: Jod, Salpetersäure in je 20 Pfund, Lithion in 10 Pfund, Fluor, Quellsäure, Quellsatzsäure und Strontian in je 8 Pfund.

Nach dieser Analyse unterscheidet sich das Wasser von Schöneck von den vielbesuchten, ebenfalls liefländischen Schwefelquellen Kemmern und Baldohn durch seinen geringeren Gehalt an Schwefelwasserstoff, den fast ganz fehlenden schwefelsauren Kalk, und den etwas gröſseren Gehalt an Eisen.

Es scheint von Interesse, die Versuche mit Arsen zu beschreiben, welche nach Fresenius' Angabe gemacht wurden, aber zur Schwefelwasserstoffbestimmung sich unbrauchbar zeigten.

30 Gran arsenige Säure waren in 360 Gran Salzsäure aufgelöst und in eine Flasche mit frisch geschöpftem Quellwasser gemischt worden.

Von vier solchen Proben gab keine einen Niederschlag. Die eine wurde eingedampft, die andere mit Kali übersättigt, eingedampft und dann mit Salzsäure wieder sauer gemacht, die dritte unverändert zwei Monate im verschlossenen Gefäſs aufbewahrt, aber auf keine Weise konnte ein Niederschlag hervorgerufen werden. In den ersten beiden Fällen ist die geringe Menge Schwefelarsen wahrscheinlich durch das Kochen bei Gegenwart von Luft zu arseniger Säure und Schwefelsäure oxydirt worden.

Es wurde ein Gegenversuch mit einer Auflösung von Schwefelnatrium in destillirtem Wasser gemacht. Diese enthielt so viel Schwefel, als das natürliche Schwefelwasser nach der Silberbestimmung, was $\frac{1}{77000}$ AsS_3 entspricht. Sie schmeckte und roch wie die natürliche, und gab ebenso mit Silberlösung eine braune Fällung. Doch Arsenlösung gab auch in ihr keinen Niederschlag. Nun wurde ein künstliches Schwefelwasser versucht von zehnmal gröfserem Schwefelgehalte, als das natürliche. Hierin brachte Arsenlösung sogleich einen hellgelben Niederschlag hervor, der sich auch bei nachheriger Mischung der Flüssigkeit mit 9 Theilen destillirtem Wasser nicht wieder löste.

Aus dem allen geht hervor, dafs nicht störende Beimengungen, sondern die zu grofse Verdünnung den Niederschlag verhindert hatte, und dafs die von Fresenius angegebene Methode der Schwefelbestimmung mit Arsen bei schwachen Schwefelwassern nicht ausführbar ist.

Mafsanalytische Bestimmungsweise des Ferro- und Ferridcyans in ihren Verbindungen;

von *E. de Haen.*

Mitgetheilt von Prof. Dr. R. Fresenius.

Einer meiner Schüler, Herr E. de Haen, hat eine ebenso bequeme als genaue Methode ermittelt zur Bestimmung des Ferro- und Ferridcyans, namentlich in ihren Verbindungen mit Alkalimetallen. Dieselbe beruht auf der einfachen Thatsache, dafs eine mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium, in der somit freie Ferrocyanwasserstoffsäure anzunehmen ist, bei Zusatz von überman-

gansaurem Kali übergeht in die entsprechende Ferridcyanverbindung. Nimmt man diese Ueberführung in einer verdünnten Flüssigkeit vor, welche etwa 0,2 Grm. Ferrocyankalium in 200 bis 300 CC. enthält, so giebt sich das Ende der Reaction durch den Uebergang der rein gelben Lösung in eine entschieden rothgelbe scharf und unzweideutig zu erkennen. — Die Bestimmung des Ferridcyans wird vollbracht, indem man die Ferridcyanverbindung mit Hülfe eines Reductionsmittels in die entsprechende Ferrocyanverbindung überführt und diese dann mit übermangansaurem Kali behandelt.

Die Methode erfordert zwei Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte; nämlich :

1) eine Lösung von reinem Ferrocyankalium;

2) eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Erstere bereitet man durch Auflösen von 20 Grm. vollkommen reinem und trockenem krystallisirtem Ferrocyankalium in Wasser, so dafs das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt. Jeder Cubikcentimeter enthält somit 20 Milligramme; *letztere* verdünnt man so, dafs man zu 10 CC. der Blutlaugensalzlösung den Inhalt einer Burette nicht ganz verbraucht. (Wendet man eine solche an, die in 100 halbe CC. eingetheilt ist, so giebt man somit der Chamäleonlösung eine gröfsere Verdünnung, als wenn man eine halb so viel fassende, in $\frac{1}{10}$ CC. eingetheilte Burette gebraucht).

Um nun zunächst den Wirkungswerth der Chamäleonlösung auf Ferrocyankalium festzustellen, mifst man mittelst einer kleinen Pipette 10 CC. der Blutlaugensalzlösung (enthaltend 0,2 Grm.) ab, verdünnt mit etwa 250 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an, stellt auf ein Blatt weifsen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung ein, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen giebt. Wiederholt man

den Versuch mehrmals, so erhält man stets sehr genau übereinstimmende Resultate. Diese rasch auszuführende Prüfung mufs, der Veränderlichkeit der Chamäleonlösung halber, jeder neuen Versuchsreihe vorangehen.

Will man nun ein unreines Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium prüfen, so löst man 5 Grm. zu 250 CC. auf, nimmt 10 CC. der Lösung und prüft wie angegeben. Hat man bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung 80 Burettengrade gebraucht, und genügen jetzt 70, so belehrt der Ansatz $80 : 0{,}20 = 70 : x$ über den Gehalt des geprüften Blutlaugensalzes an unreinem Ferrocyankalium. Dafs man diese kleine Rechnung noch ersparen kann, wenn man die Chamäleonlösung so verdünnt, dafs genau 100° 0,200 Grm. Ferrocyankalium entsprechen, liegt auf der Hand, denn in dem Falle bezeichnen die Grade direct die Procente.

Handelt es sich um die Bestimmung des Ferridcyankaliums in einer Verbindung, welche kein Ferrocyankalium enthält, so löst man zunächst 5 Grm. derselben zu 250 CC., mifst 10 CC. ab, fügt 5 bis 8 CC. concentrirte Kalilauge zu, erhitzt in einer kleinen Schale fast zum Kochen und trägt dann 0,4 bis 0,5 Grm. fein geriebenes Bleioxyd ein. Es färbt sich dieses, indem es theilweise in Hyperoxyd übergeht, sogleich braun. Schon nach kurzer Zeit ist die Reduction beendigt; die Veränderung der Farbe der Lösung läfst darüber nicht in Zweifel. Man verdünnt jetzt den Inhalt der Schale mit Wasser, filtrirt, wascht aus, verdünnt, so- dafs das Gesammtvolumen etwa 250 CC. beträgt und säuert mit Salzsäure an. Es entsteht hierdurch eine starke weifse Trübung von ausgeschiedenem Ferrocyanblei. Unbekümmert um dieselbe, fügt man die Chamäleonlösung zu. Der Niederschlag löst sich in dem Mafse, als die Ueberführung des Ferrocyans in Ferridcyan erfolgt, und die Beendigung der Reaction giebt

sich somit nicht nur an der Farbenveränderung, sondern auch an der eintretenden völligen Klarheit der Flüssigkeit zu erkennen. Von allen anderen Methoden, welche angewendet werden können, um das Ferridcyankalium zu reduciren, hat keine so gute Resultate geliefert, als die eben erwähnte. Wiederholte Versuche gaben völlig befriedigende Resultate. Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs die Flüssigkeiten concentrirt seyn müssen.

Liegt endlich zur Analyse ein Körper vor, welcher Ferro- und Ferridcyankalium enthält, so bereitet man die Lösung wie angegeben und prüft alsdann 10 CC. ohne Weiteres, 10 andere nach vorhergegangener Reduction. Die erste Bestimmung liefert direct das Ferrocyankalium, die letztere dieses sammt dem aus dem Ferridcyankalium gebildeten.

Da nun 2 Aeq. krystallisirtes Ferrocyankalium = 5281 einem Aequivalent Ferridcyankalium = 4117 entsprechen, so ergiebt sich die Menge des letzteren, wenn man die Differenz beider Bestimmungen, ausgedrückt in krystallisirtem Ferrocyankalium, multiplicirt mit 0,7795.

Die der beschriebenen Methode zu Grunde liegende Reaction erfolgt nach der Gleichung : $10\,(Cfy,\ 2\,H) + Mn_2O_7 + 2\,ClH = 5\,(2\,Cfy,\ 3\,H) + 2\,MnCl + 7\,HO$.

Es ergiebt sich diefs direct aus folgendem Versuche :

5,1065 Grm. reines krystallisirtes Ferrocyankalium wurden in 260 CC. Wasser gelöst. Je 10 CC. dieser Lösung, enthaltend 0,1964 Grm. des Salzes, wurden nun nach obiger Angabe wiederholt geprüft. Man brauchte im Mittel von drei fast absolut übereinstimmenden Versuchen 6,15 CC. einer Chamäleonlösung, von der 50 CC. 0,219 Grm. in Salzsäure zu Chlorür gelösten Klavierdraht oxydirten. Rechnet man in diesem 99,7 pC. Eisen, so entspricht diefs 0,2183 Grm., die oben genannten 0,1964 Grm. Blutlaugensalz entsprechen nun

0,02603 Grm. Eisen, welche zur Oxydation 6,0 CC. der Chamäleonlösung bedurft hätten. Es sind somit zur Oxydation äquivalenter Mengen Ferrocyankalium und Eisen gleiche Mengen übermangansaures Kali erforderlich, denn die Zahlen 6,15 und 6,0 können als gleich betrachtet werden. Da nun 10 Aeq. Eisen durch 1 Aeq. Uebermangansäure aus Oxydul in Oxyd übergeführt werden, so ist auch der zu führende Beweis, daſs 10 Aeq. Ferrocyankalium durch 1 Aeq. Uebermangansäure oxydirt werden, geliefert.

Als Belege für die Genauigkeit der Methode theile ich noch folgende von Herrn de Haen ausgeführte Bestimmungen mit :

1) 0,3865 Grm. reines Ferrocyankalium wurden in Wasser gelöst und nach Angabe oxydirt. Man brauchte 29° einer Chamäleonlösung, von der 74°,7 einem Gramm Ferrocyankalium entsprachen. Diese 29° entsprechen 0,3882 Grm. Ferrocyankalium = 100,4 pC.

2) 0,7070 Grm. Ferrocyankalium, ebenso und mit derselben Chamäleonlösung behandelt, bedurften 52°,6 zur Oxydation, entsprechend 0,7041 Ferrocyankalium oder 99,6 pC.

3) 5,3379 Grm. reines Ferridcyankalium wurden in 250 CC. Wasser gelöst. Zu je 10 CC. dieser Lösung verbrauchte man, nach vollbrachter Reduction, zur Wiederoxydation 8,4—8,35—8,35 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 6,05 CC. 0,1964 Grm. Ferrocyankalium entsprachen. Somit entsprechen 8,37 CC. 0,2717 = 0,2118 Ferridcyankalium. Mithin sind in 250 CC. 5,2950 Grm. = 99,2 pC.

4) 0,3410 Grm. Ferridcyankalium wurden wie in 3 behandelt. Zur Wiederoxydation gebrauchte man 32°,5 der bei den Versuchen 1 und 2 angewandten Chamäleonlösung. Die 32°,5 entsprechen somit 0,43508 Ferrocyankalium oder 0,3391 Ferridcyankalium = 99,44 pC.

R. Fresenius.

Titrirung der gebundenen Schwefelsäure auf alkalimetrischem Wege;

von *Carl Mohr* in Coblenz.

Die bisherigen Bestimmungen der Schwefelsäure auf mafsanalytischem Wege befriedigten die Anforderungen an diese Methode entfernt nicht. Die von Gay-Lussac vorgeschlagene Ausfällung mit einer Chlorbariumlösung von bestimmtem Gehalt ist wohl ganz unausführbar, da man wegen des schwebenden Niederschlages die Wirkungen neuer Zusätze nicht erkennen kann, und die neue, von Schwarz angegebene, sehr sinnreiche Methode ist, obgleich im Princip ganz richtig, dennoch, wie der Verfasser selbst zugiebt, zu weitläufig, als dafs sie eine Anwendung in der Technik verspräche.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Bestimmung der Kohlensäure nach der Methode meines Vaters, welche in einer Titrirung des kohlensauren Baryts bestand, kam ich auf den Gedanken, ob sich dieselbe Methode nicht zur Bestimmung der Schwefelsäure anwenden liefse. Es wird nämlich die Kohlensäure unter allen Umständen an Baryt gebunden und dieser nach dem Auswaschen mit Normalsalpetersäure (1 Aeq. in Grammen aufs Liter) und einem gleich starken Natron titrirt. Hat man eine bestimmte Menge Barytsalz abgewogen, und vor dem Fällen desselben mit kohlensaurem Ammoniak oder Natron eine unbekannte Menge eines schwefelsauren Salzes zugesetzt, so wird eine dem schwefelsauren Salze entsprechende Menge des Barytsalzes niedergeschlagen werden, und nach dem Fällen mit kohlensauren Alkalien eine kleinere Menge kohlensauren Baryts erhalten werden. Aus dem fehlenden kohlensauren Baryt berechnet sich die Schwe-

felsäure mit derselben Bestimmtheit, womit sich der kohlensaure Baryt bestimmen läfst.

Die Titrirung des kohlensauren Baryts geschieht in der folgenden Art. Ist die Kohlensäure an Alkalien gebunden, so werden diese mit Chlorbarium gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag, welcher die Kohlensäure in Form von kohlensaurem Baryt enthält, wird mit Lackmustinctur versetzt und mit einer reinen Salpetersäure vom Normalgehalt im Ueberschufs versetzt, die Kohlensäure weggekocht und dann mit Aetznatron rückwärts titrirt. Es fällt jedesmal Barythydrat nieder, welches sich in der freien Säure wieder löst, bis letztere abgestumpft ist; alsdann tritt sogleich die blaue Farbe ein. Da alle Normalflüssigkeiten denselben Gehalt haben, nämlich 1 Aeq. (H = 1) in Grammen aufs Liter, so stellt jeder Cubikcentimeter der Probeflüssigkeiten $\frac{1}{1000}$ Aeq. vor, und man hat in allen Fällen die beobachteten Cubikcentimeter mit dem 1000sten Theil des Aequivalentgewichtes desjenigen Körpers zu multipliciren, den man in Untersuchung hat, um diesen in Grammen ausgedrückt zu erhalten.

Ich will sogleich einen concreten Fall vornehmen.

3 Grm. fein zerriebener trockener salpetersaurer Baryt wurden mit kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoniak kochend zersetzt, filtrirt und ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf rothes Lackmuspapier wirkte. Das nasse Filtrum wurde mit dem Niederschlag in die Flasche zurückgebracht, Lackmustinctur hinzugefügt und aus der Burette 25 CC. Normalsalpetersäure zugesetzt. Nach dem Wegkochen der Kohlensäure wurde mit Natron rückwärts titrirt und genau 2 CC. verbraucht. Es waren also 23 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Das Aequivalentgewicht des salpetersauren Baryts ist 130,54. Multipliciren wir den tausendsten Theil davon oder 0,13054 mit 23, so erhalten wir 3,00242 salpetersauren Baryts statt 3 Grm., welche in Anwendung genommen

waren. Es geht daraus hervor, dafs die Normalflüssigkeiten ganz richtig gestellt sind, weil sie die in Arbeit genommenen Mengen wieder ausgeben.

Es wurden nun wieder 3 Grm. salpetersauren Baryts abgewogen und demselben in viel Wasser gelöst 1,5 Grm. trockenes schwefelsaures Kali zugesetzt. Nachdem sich der schwefelsaure Baryt gebildet hatte, wurde der Rest des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak kochend gefällt. Beide Fällungen müssen in der Siedehitze ausgeführt werden, indem, nach der Angabe von Mitscherlich, bei der Fällung in der kalten Lösung bis zu 5 pC. salpetersaurer Baryt dem schwefelsauren beigemengt ist. Es stellte sich als sehr günstig heraus, dafs man nicht vom schwefelsauren Baryt abzufiltriren braucht, indem das kohlensaure Alkali den schwefelsauren Baryt in dieser Verdünnung nicht zersetzt. Der gemischte Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht, die trübe Flasche sowie das Filtrum gut mit heifsem Wasser gewaschen und dann das Filtrum sammt dem gemischten Niederschlag in die Fällungsflasche zurückgebracht. Der schwefelsaure Baryt stört die Erkennung der Sättigung gar nicht, indem die rothe und blaue Farbe auf dem weifsen Untergrund sehr deutlich erscheinen. Das Filtrum löst man durch Schütteln in Fetzen auf. Die Operation vermeidet dadurch das Reinigen der Fällungsflasche von dem anhaftendem Niederschlage, weil die titrirende Säure in dieselbe Flasche kommt und das Abspritzen des Niederschlages vom Filter ist weniger sicher und leicht, als das Zerreifsen desselben. In die Flasche wurden 10 CC. Normalsalpetersäure gebracht, wodurch die Lackmustinctur hellroth gefärbt wurde. Um die blaue Farbe zu erzeugen, waren 4,3 CC. Natron erfordert worden. Es sind also von dem kohlensauren Baryt 10—4,3 = 5,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden.

Hätten wir kein schwefelsaures Kali zugesetzt, so wären, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht worden. Es sind also 23 — 5,7 = 17,3 CC. Normalsalpetersäure weniger gebraucht worden. Das Aequivalentgewicht des schwefelsauren Kalis ist 87,2, und 17,3mal 0,0872 ist 1,5086 Grm. Wir haben also 1,5086 Grm. schwefelsaures Kali statt der angewendeten 1,500 Grm. gefunden.

4 Grm. salpetersaurer Baryt und 2 Grm. schwefelsaures Kali wurden in Arbeit genommen. Wenn 3 Grm. salpetersaurer Baryt 23 CC. Säure entsprechen, so mufsten 4 Grm. 30,667 CC. Salpetersäure erfordern; es wurden aber nur 7,7 CC. verbraucht, folglich sind 22,967 CC. Säure durch das schwefelsaure Kali weniger gebraucht worden. 22,967 . 0,0872 = 2,0027 Grm., statt 2 Grm. schwefelsaures Kali, welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, so wurde eine titrirte Lösung von Chlorbarium versucht. Dieses Salz wurde in krystallisirtem Zustand lufttrocken dargestellt und 1 Aeq. = 121,96 Grm. auf ein Liter gelöst. Diese Flüssigkeit mufste jetzt so stark seyn, als die Normalsalpetersäure. Es wurden defshalb 10 CC. der Chlorbariumlösung pipettirt, mit kohlensaurem Ammoniak kochend gefällt und der kohlensaure Baryt titrirt. Es wurden 10,09 CC. und 9,95 CC., im Mittel 10,025 CC. Salpetersäure gebraucht. Diese Uebereinstimmung ist genügend, um die bereitete Chlorbariumlösung als vom richtigen Titre anzusehen. Es wurde defshalb zu den folgenden Versuchen diese Lösung verwendet.

1 Grm. trockenes schwefelsaures Natron wurde mit einer überschüssigen Menge dieser Flüssigkeit, die man in diesem Falle berechnen konnte, versetzt. Es wurden 20 CC. davon mit einer Pipette herausgenommen. Der noch aus dem Reste niedergeschlagene kohlensaure Baryt in beschriebener Art

titrirt, forderte 5,9 CC. Säure. Diese von 20 CC. abgezogen lassen 14,13 CC. übrig und diese mit 0,0712, dem 1000sten Theil des Aequivalentgewichts des schwefelsauren Natrons, multiplicirt, geben 1,006 Grm. statt 1 Grm.

Derselbe Versuch wiederholt gab 0,9989 statt 1 Grm., also noch übereinstimmender.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist hierdurch genügend bewiesen.

Es wurde defshalb die Schwefelsäurebestimmung zu technischen Untersuchungen in Aussicht genommen und bei Gegenwart gröfserer Mengen fremder Salze geprüft. Ich machte mir ein Gemenge von 4 Theilen reinem kohlensaurem Natron und einem Theil trockenem Glaubersalz. In 2,5 Grm. dieses Gemenges sind also 0,5 Grm. schwefelsaures Natron enthalten.

Das kohlensaure Natron wurde mit reiner Salzsäure gesättigt, dann 10 CC. Normal-Chlorbariumlösung zugesetzt und wie bekannt der kohlensaure Baryt titrirt. Er brauchte 2,98 CC. Säure. Die Differenz beträgt 7,02 CC. Säure. 7,02 . 0,0712 giebt 0,49982 Grm. schwefelsaures Natron, statt 0,5 Grm. Es fehlt also noch nicht $\frac{2}{10}$ Milligramm.

2 Grm. Landpottasche von der Mosel wurden gelöst mit Salzsäure übersättigt, mit 10 CC. Normal-Chlorbariumlösung versetzt und wie oben behandelt. Es wurden 4,17 CC. Salpetersäure gesättigt. Die Differenz entspricht dem schwefelsauren Kali, 5,83 . 0,0875 ist 0,50013 Grm. schwefelsaures Kali. Der Versuch mit derselben Pottasche wiederholt gab 0,5013 Grm. schwefelsaures Kali. Beide Angaben stimmen gut mit einander überein und ergeben einen Gehalt von 25 pC. schwefelsaurem Kali, was auch mit anderen Resultaten der Bearbeitung dieser Pottasche stimmt. Dieselbe enthält nur 68 pC. kohlensaures Kali.

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, mufs die Basis mit kohlensaurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron im Ueberschufs mit kohlensaurem Natron. Man hat also die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbariumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt, wie oben.

1 Grm. Zinkvitriol wurde mit reinem kohlensaurem Natron kochend gefällt, filtrirt, angesäuert, mit 20 CC. Normalchlorbarium gefällt und zu Ende geführt. Der niedergeschlagene kohlensaure Baryt sättigte 13 CC. Es sind also nur 20 — 13 = 7 CC. Säure weniger durch die schwefelsaure Verbindung gebraucht worden. Das Aequivalentgewicht des krystallisirten Zinkvitriols ist 143,2. 7mal 0,1432 giebt 1,002 Grm., statt 1 Grm. Zinkvitriol.

2,082 Grm. Kupfervitriol wurden ebenso wie der Zinkvitriol bestimmt. 20 CC. Chlorbariumlösung wurden zur Fällung der Schwefelsäure verwendet. Der kohlensaure Baryt wurde mit 3,38 CC. Salpetersäure abgestumpft. Die Differenz der Cubikcentimeter mit dem 1000sten Theil des Aequivalentgewichts des Kupfervitriols multiplicirt ergiebt 2,077 Grm., statt 2,082 Grm. Kupfervitriol.

Bei dieser Analyse hat man nur eine Filtration mehr und ein sorgfältiges Auswaschen, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäure mehr enthält. Dadurch vermehren sich die Flüssigkeiten in einem gröfseren Mafse. Man setzt der alkalischen filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen Lackmustinctur zu, wodurch diese einen leichten Stich ins Blaue erhält. Vermittelst dieser Färbung kann man die Säuerung mit Salzsäure bis eben nur über die Grenze der Neutralität treiben,

und ebenso auch nachher die Fällung des noch vorhandenen Barytsalzes mit kohlensaurem Natron.

Die vorstehend beschriebene Methode der Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure schliefst sich ganz an die Alkalimetrie an, und ihre Resultate haben dieselbe Zuverlässigkeit, wie die alkalimetrischen Resultate. Die Operation ist sehr einfach und schnell auszuführen, so dafs diese Methode sich gerade für Techniker, wie Sodafabrikanten, vorzüglich eignet.

Ueber einige Zersetzungsproducte der sogenannten Proteïnverbindungen;

von Dr. *Mühlhäuser*.

Erste Abhandlung.

Die bisherigen Bestrebungen, durch das Studium der Zersetzungsproducte zur näheren Kenntnifs der sogenannten Proteïnkörper oder Blutbilder zu gelangen, haben uns das Leucin und das Tyrosin als solche, jenen oder ihren Abkömmlingen ausschliefslich angehörige Körper kennen gelehrt. Von diesen beiden Körpern wurden aus den Blutbildern jedoch nur einige Procente erhalten. Neben ihnen und auf einem andern Wege, durch Einführung von Sauerstoff und Destillation, erhielt man in gröfserer Menge verschiedene flüchtige Körper, welche sämmtlich, mit Ausnahme einer geringen Menge von Benzoësäure, der Gruppe der fetten Säuren angehören. Der gröfste Theil der zersetzten Stoffe entzieht sich jedoch der Untersuchung, und über die Constitution der Blutbilder hegt man sonach nur Vermuthungen.

Betrachtet man nun ihren Gehalt an Wasserstoff, so ergiebt sich, dafs insbesondere die von der Constitution der Galle und obigen Zersetzungsproducten entnommene Ansicht, die Blutbilder möchten gepaarte Verbindungen von Leucin und Tyrosin mit einem stickstofffreien, den fetten Säuren analogen Körper seyn, nicht statthaft ist. Ja, wenn es einen Körper geben könnte, der nur allein aus Leucin und Tyrosin bestände, eine Verbindung, welche sich von der procentigen Zusammensetzung der Blutbilder nur durch einen Mindergehalt von je zwei Atomen Kohlenstoff und Stickstoff unterschiede, — so würde diese schon sämmtlichen Wasserstoff der Blutbilder in Anspruch nehmen, während sie kaum die Hälfte des nöthigen Stickstoffs enthielte. — Die gefundenen stickstofffreien Zersetzungsproducte sind überdiefs so wenig complex, dafs sie aus sehr verschiedenen Körpern, selbst aus Leucin allein abgeleitet werden könnten. Der wohlcharacterisirte Benzoylgehalt und der Schwefelgehalt der Blutbilder konnten auf keine Weise erklärt werden.

Diese Betrachtungen, welche, wie ich glaube, hinlänglich darthun, wo wir uns in Beziehung auf obige Fragen befinden, waren die Veranlassung zu den folgenden Versuchen.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Salzsäure auf Blutbilder.

Die Auflösung dieser Körper in rauchender Salpetersäure findet sehr leicht unter Mithülfe der Wärme statt. Setzt man z. B. zu flüssigem Albumin von Hühnereiern, als dem reinsten und zugänglichsten der Blutbilder, über die Hälfte seines Volums starke rauchende Salpetersäure, so gerinnt zunächst das Eiweifs unter gelber Färbung und Wärmeentwicklung. Unterstützt man aber nun die Einwirkung der Säure durch Erhitzen, so findet eine heftige Reaction statt. Die Masse schäumt stark auf und wenn sie durch Umrühren gleichförmig

vertheilt wird, so lösen sich während des Aufschäumens alle geronnenen Theile; nach einigen Minuten ist das Aufschäumen und die Entwicklung salpetriger Säure beendet und man findet nun die Lösung vollkommen klar.

Ist diese Lösung nicht sehr sauer, so fällt beim Erkalten ein kleiner Theil des veränderten Stoffs wieder amorph nieder. Es gelingt jedoch nicht, nach längerer Einwirkung ein weiter verändertes Product aus dieser Lösung auszuscheiden.

Läfst man in derselben Weise ein Gemisch von einem Theil rauchender Salpetersäure mit der Hälfte concentrirter Salzsäure auf Albumin einwirken, so findet eine ähnliche, jedoch in der Folge verschiedene Wirkung statt.

Es erfolgt anfangs dasselbe Aufschäumen, wie bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure allein, es findet jedoch nach Beendigung desselben keine vollkommene Lösung statt, falls nicht die Säuren in zu grofsem Ueberschufs vorhanden sind, sondern es bleibt in der Menge von 30 bis 40 pC. eine gelbe, bei längerer Dauer der Einwirkung wachsartig zähe, amorphe, nun aschefreie Masse zurück, welche in Weingeist leicht, aber nicht in Wasser löslich ist.

Diese nitrirte Substanz enthält noch Schwefel, aber noch kein Chlor.

Der Eintritt von mehreren Atomen Chlor kann jedoch in der That unter diesen Umständen bewirkt, und es können mit Chlor und Untersalpetersäure zugleich verbundene Körper aus den Blutbildern in beträchtlicher Menge isolirt werden, welche bessere Kennzeichen ihrer Selbstständigkeit und Reinheit darbieten. Man verfährt jedoch zu ihrer speciellen Darstellung zweckmäfsiger auf folgende Weise:

Irgend ein Proteïnkörper, er sey Eiweifs, Kleber oder Muskelfleisch, wird auf die zuerst beschriebene Weise in einer entsprechenden Menge rauchender Salpetersäure gelöst, nöthigenfalls unter Wasserzusatz, und filtrirt. Die Lösung

wird noch warm in einer Retorte mit der Hälfte ihres Volums concentrirter Salzsäure vermischt unter sorgfältigem Verschlufs einer nur allmälig verstärkten Destillation unterworfen.

Mit den sauren Dämpfen geht sogleich ein sehr flüchtiger, die Augen aufs Heftigste angreifender Körper in weifslichen Tröpfchen über, welche in den Säuren wie im Wasser untersinken. Sie werden in reichlicher Menge während der ganzen Dauer der Destillation erhalten und sammeln sich am Boden zu einem schweren farblosen oder etwas gelblichen Oel.

Die Masse in der Retorte bildet auch hier, jedoch erst während der Destillation, auf ihrer Oberfläche und in der Flüssigkeit den vorhin beschriebenen gelben Körper, zersetzt ihn aber sodann unter Bildung des Destillationsproducts und mit sichtbarer Ausscheidung desselben aus diesem Körper vollständig.

Unterbricht man hierauf (oder auch schon früher) die Destillation und läfst erkalten, so scheidet sich nach und nach auf dem Boden der Retorte eine klare wasserhelle, syrupähnliche Masse in verhältnifsmäfsig beträchtlicher Menge aus, welche durch Zusatz von Wasser zu den überstehenden Säuren noch vermehrt werden kann.

Die davon getrennte Mutterlauge giebt nach dem Verjagen eines Theils der Säuren, zweckmäfsig unter fortwährendem Zusatz von etwas Alkohol, zuletzt noch eine nicht unbeträchtliche Menge dieses schweren Körpers, der sich unter Wasserzusatz von der Mutterlauge trennen läfst.

Es werden also hierbei ein flüchtiger und ein fixer Körper erhalten, und zum Zweck der Darstellung blofs dieser beiden Körper scheint das beschriebene Verfahren nach vielen Versuchen das geeignetste. Die Ausbeute des fixen Körpers beträgt 16 bis 20 und mehr Procent der rein und trocken berechneten Proteïnsubstanz, der flüchtige Körper läfst sich

nur schwer vollständig verdichten; seine Menge wechselt zudem leicht nach der Concentration der Mutterflüssigkeit und dem Verhältnifs der angewandten Säuren zu einander, sie ist jedoch kaum geringer, vielleicht gröfser als die des andern Körpers. Sind beide Säuren und namentlich die Salpetersäure in grofsem Ueberschufs vorhanden, so erhält man weniger oder selbst Nichts von beiden Stoffen, sondern statt deren in geringer Menge fein krystallisirte Körper im Destillat und im Rückstand in der Retorte neben viel Oxalsäure, deren Bildung überhaupt mit der Lösung der Blutbilder in Salpetersäure schon beginnt, aber durch die Salzsäure sehr verringert wird.

Chlorazol.

Der flüchtige von beiden Körpern, den ich Chlorazol nennen will, ist ein kaum gelblich gefärbtes, in reinem Zustand ziemlich dünnflüssiges Oel von äufserst heftigem, in kleiner Menge jedoch nicht unangenehmem Geruch und stark saurer Reaction. Sein spec. Gewicht ist 1,555. Es löst sich nur wenig in Wasser, nimmt selbst kein Wasser auf, trübt sich aber in Berührung damit auf seiner Oberfläche mattweifs. In Alkohol löst es sich leicht auf.

Ohne Veränderung geht dieser Körper, wie es scheint, keine Verbindung ein. Er läfst sich trocken nicht ohne Zersetzung destilliren, sein Siedepunkt und die Dichte seines Dampfes lassen sich daher nicht genau bestimmen; mit Wasser läfst er sich jedoch leicht destilliren. In höherer Temperatur verpufft er mit Heftigkeit.

Zur Reindarstellung wurde die Substanz mit Wasser destillirt, davon getrennt und mittelst Chlorcalcium getrocknet.

0,496 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,344 Grm. Kohlensäure und 0,077 Wasser.

0,1515 Grm. gaben 0,106 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

0,1543 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,110 Kohlensäure und 0,041 Wasser.

Ferner gaben :

0,176 Grm. mit Kalk geglüht 0,286 Grm. Chlorsilber.

0,294 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,540 Chlorsilber.

0,138 Grm. gaben 0,251 Chlorsilber.

Die gewöhnliche qualitative Stickstoffbestimmung gab bei dieser Substanz kein brauchbares Resultat, wohl defshalb, weil die Zersetzung der Substanz zu ungleich ist und die Oxyde des Stickstoffs zuerst übergehen.

0,268 Grm. Substanz gaben 28 CC. feuchtes Stickgas bei 20° C. und 750 MM. Barometerstand.

Das verhältnifsmäfsig hohe Atomgewicht des Chlors und der Untersalpetersäure läfst über die Anzahl ihrer Atome hier nicht im Zweifel. Die Berechnung nach der Formel $C_8H_3Cl_3N_2O_8$ ergiebt :

	berechnet		gefunden		
C_8	48	19,23	18,91	19,08	19,44
H_3	3	1,20	1,72	2,27	2,90
Cl_3	106,5	42,68	40,19	45,43	44,98
N_2	28	11,22	11,80	—	—
O_8	64	25,65	—	—	—
	249,5.				

Wie erwähnt, kann dieser Stoff nicht für sich allein destillirt werden, sondern erleidet hierbei eine Zersetzung. Diese beginnt bereits bei 104° C.; unter Ausscheidung von Untersalpetersäure erscheint dabei als Hauptproduct neben andern Körpern eine Substanz, welche in ihren äufsern Eigenschaften mit Chlorazol völlig übereinkommt, aber in ihrer Zusammensetzung davon verschieden ist. Sie läfst sich, da die begleitenden Körper viel flüchtiger sind, durch Beobachtung von nahe 140° C. bei ihrem Uebergang isoliren und wie Chlorazol reinigen.

0,2135 Grm. dieses zweiten Körpers mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,100 Kohlensäure und 0,023 Wasser.

0,117 Grm. gaben 0,056 Kohlensäure und 0,016 Wasser.

0,1415 Grm. gaben 0,068 Kohlensäure und 0,026 Wasser.

0,234 Grm. einer andern Bereitung gaben 0,120 Kohlensäure und 0,037 Wasser.

0,3565 Grm. derselben Substanz gaben 0,171 Kohlensäure und 0,0485 Wasser.

Es ergaben ferner :

0,175 Grm. mit Kalk verbrannt 0,398 Chlorsilber.

0,213 Grm, gaben 0,491 Chlorsilber.

Die Berechnung nach $C_4H_2Cl_3NO_4$ ergiebt :

	berechnet		gefunden				
C_4	24	13,44	13,15	12,77	13,05	13,06	13,98
H_2	2	1,12	2,05	1,19	1,51	1,51	1,75
Cl_3	106,5	59,66	56,24	56,88	—	—	—
N	14	7,84	—	—	—	—	—
O_4	32	17,81	—	—	—	—	—
	178,5.						

Spec. Gewicht dieses Körpers = 1,628.

Beide Formeln sind sichtlich geeignet, sich gegenseitig zu stützen, und die Ergebnisse der Analysen lassen eine wesentlich andere Berechnung nicht zu. Bei der Darstellung beider Körper werden überdiefs keine andern neben ihnen von ähnlicher Form erhalten.

Von ähnlich constituirten Körpern sind das Chlorpikrin $C_2Cl_3NO_4$ und ein von Marignac (diese Annalen XXXVIII, S. 17) analysirter Körper $C_2Cl_2N_2O_8$ bekannt. Beide enthalten keinen Wasserstoff. Man kann diese Körper Chlornitrate nennen. Ob sie auch hier, wie bisher, als Substitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen C_nH_n betrachtet werden können, die doch in gröfserer Menge aus Substanzen entstehen,

deren Wasserstoffgehalt ihrem Kohlenstoffgehalt nicht äquivalent ist, mufs vorerst unentschieden bleiben.

Das Chlorazol kann den scharfen Giften zugezählt werden. Es ätzt die Haut rasch bis ins Corium. Wenige Tropfen mittelst einer Glasröhre in den Rachen eines kleinen Hundes gebracht tödteten ihn nach 15 Minuten suffocatorisch. Trachea und Bronchien fanden sich mit schaumigem blutgefärbtem Serum erfüllt, die Lungen waren im Zustand des Oedems.

Beschreibung und Analyse des nicht flüchtigen Körpers.

Der erwähnte, nach der Destillation in der Retorte sich absetzende Körper stellt, mit Wasser wiederholt ausgekocht, in dem er sehr wenig löslich ist, eine an der Luft leicht röthlich oder bräunlich gewordene klare Flüssigkeit von saurer Reaction und der Consistenz des Terpentins dar. Sein Geruch ist angenehm, dem Benzoylwasserstoff ähnlich, der Geschmack stark und nachhaltig bitter; er macht auf Papier einen Fettfleck, besonders beim Erwärmen, löst sich leicht in Alkohol, woraus er stark efflorescirt, weniger leicht in Aether.

Der Körper ist hygroscopisch und wird durch Wasseraufnahme dünnflüssiger; er hat das spec. Gewicht von 1,360.

Wird er trocken erhitzt, so schmilzt er, bräunt sich unter Entwickelung eines angenehmen, später scharfen, eigenthümlichen Geruchs, und hinterläfst eine sich aufblähende, leicht ohne Rückstand verbrennende Kohle. Ein Verpuffen findet nicht statt. Bei aller Verschiedenheit seiner Eigenschaften von denen des Chlorazols enthält dieser Körper gleichwohl Chlor und Untersalpetersäure, wie jener. Eine Prüfung mit schmelzendem Kali zeigte ihn frei von Schwefel.

Seine Elementaranalyse ist nicht ohne Schwierigkeiten, indem seine Consistenz eine genaue Mischung mit chromsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd oder Aetzkalk nicht zuläfst.

Das Trocknen geschah über Schwefelsäure in der Leere, bis sein Gewicht constant blieb.

0,4405 Grm. davon mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,6714 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

0,383 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,572 Grm. Kohlensäure und 0,164 Grm. Wasser.

0,112 Grm. gaben 0,1645 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

0,2545 Grm. gaben 0,4065 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

0,323 Grm. gaben 0,505 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm. Wasser.

Zu jeder der angeführten Analysen hatte Substanz von verschiedenen Darstellungen gedient.

Ferner gaben :

0,281 Grm. Substanz mit Aetzkalk geglüht 0,346 Grm. Chlorsilber.

0,223 Grm. gaben 0,297 Grm. Chlorsilber.

0,385 Grm. gaben 0,498 Grm. Chlorsilber.

0,214 Grm. gaben 0,253 Grm. Chlorsilber.

0,205 Grm. gaben 0,272 Grm. Chlorsilber.

0,313 Grm. gaben 0,405 Grm. Chlorsilber.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben :

0,502 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 18,2 CC. feuchtes Stickgas bei 753 MM. Barometerstand und 13°,5 C. = 4,24 pC. N.

0,3195 Grm. gaben 11,5 CC. feuchtes Stickgas bei 12° C. und 746 MM. Barometerstand = 4,22 pC. N.

Wiewohl dieser Körper mit Kali behandelt sogleich Ammoniak entwickelt, läfst sich doch sein Stickstoff nicht in dieser Form bestimmen; man erhält in diesem Fall kaum 2 pC. Stickstoff.

In Kali gelöst und mit Salzsäure oder einer andern starken Säure gefällt wird der Körper mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten; er widersteht überhaupt hartnäckig vielen der gewöhnlichen Zersetzungsmittel, was seine Individualität vollkommen begründet, obgleich er unter gewöhnlichen Umständen weder selbst krystallisirt, noch ohne Zersetzung mit Basen krystallisirbare Verbindungen einzugehen scheint. — Seine Chloratome sind beweglicher, als die übrigen, und schon durch längeres Kochen mit Wasser oder mit Salpetersäure, welche letztere unter Entwicklung von Chlorazol eine krystallisirbare Verbindung zurückläfst, kann der Chlorgehalt vermindert werden, welchem Umstand die Differenzen in der procentigen Zusammensetzung zuzuschreiben sind.

Die gefundene Zusammensetzung kann durch die empirische Formel $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$ ausgedrückt werden, welche ergiebt :

	berechnet		gefunden					
C_{24}	144	42,28	41,57	40,73	40,05	43,56	42,64	—
H_{12}	12	3,25	3,30	4,75	4,46	5,33	5,07	—
Cl_3	106,5	31,28	30,42	31,90	34,43	29,23	32,81	32,00
N	14	4,11	4,22	4,24	—	—	—	—
O_8	64	18,79	—	—	—	—	—	—
	340,5	100,00.						

Diese Berechnung würde also, wenn man dem Körper den Character einer Säure zuerkennt, zu einem Atomgewicht von 340,5 führen : eine amorphe, aber schmelzbare Verbindung, die er mit Silberoxyd wie andere Säuren eingeht, gab indessen beim Glühen (wobei der gröfste Theil des sich bildenden Chlorsilbers reducirt wird und wieder in Chlorsilber zurück verwandelt werden mufs) ein höheres Atomgewicht, bis zu 380,3.

Die Bedeutung dieses Körpers liegt für jetzt in der Menge, in der er aus den Blutbildern erhalten wird, und die ohne die gleichzeitige Zersetzung, die er selbst erleidet, noch beträchtlicher seyn würde.

Die Zersetzungsproducte beider untersuchten Körper werden über ihren physiologischen Werth näheren Aufschlufs geben.

Neue Methode zur Darstellung der Benzoglycolsäure;

von Dr. *A. Göfsmann.*

Je nach den Producten, welche die Hippursäure bei verschiedenen Zerlegungsweisen liefert, hat man sich über ihre Constitution verschiedene Vorstellungen gemacht. Alle Ansichten, denen als gemeinsamer Hauptstützpunkt die Thatsache zu Grunde liegt, dafs die Benzoësäure und solche Stoffe, aus denen dieselbe direct erzeugt werden kann, durch den thierischen Organismus in Hippursäure übergeführt werden, stimmen darin überein, dafs ein Körper der Benzoylreihe darin als gepaart anzunehmen sey.

Ohne nähere Rücksicht auf die verschiedenen übrigen Anschauungen zu nehmen, ging ich direct von der Ansicht Strecker's *) aus, und suchte auf einem andern Wege seine Resultate zu erhalten. Derselbe betrachtet bekanntlich die Hippursäure als die Amidsäure der stickstofffreien Benzoglycolsäure $= C^{18}H^{8}O^{8} = \dot{H} + C^{18}H^{7}O^{7}$. Diese Säure ebenfalls darzustellen machte ich mir zur Aufgabe. Die Resultate dieses Versuches will ich in Folgendem mittheilen.

*) Diese Annalen LXVIII, 54.

Socoloff und Strecker*), welche die Benzoglycolsäure zuerst genauer studirten, fanden sie ihrer Natur nach als eine gepaarte Säure, die sehr leicht bei der Einwirkung von concentrirten Säuren und Basen, ja selbst beim Kochen mit Wasser für sich in Benzoësäure und Glycolsäure zerfiel, unter Aufnahme von zwei Atomen Wasser. Sie wendeten das Piria'sche Verfahren, die Amidsäuren durch salpetrige Säure zu zerlegen, an. Directes Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige Lösung der Hippursäure lieferte weniger günstige Resultate, als das Einleiten in die mit Salpetersäure zum Brei angerührte Mischung; hierbei zeigten sich nach den beiden Autoren nur die Mifsstände, dafs eines Theils kein directes Kennzeichen zur Erkennung der Beendigung der Operation angegeben werden konnte, und andern Theils bei der unvermeidlichen Erwärmung des Gemisches die concentrirte Salpetersäure stets eine partielle Zerlegung der Benzoglycolsäure bewirkte.

Ich schlug defshalb folgenden, so viel mir bekannt neuen Weg zur Zerlegung der Hippursäure ein. In ziemlich verdünnter überschüssiger Kalilauge löste ich Hippursäure auf und leitete in der Kälte einen langsamen Strom von Chlorgas hinein, in der Absicht, den durchs Chlor verdrängten Sauerstoff, anstatt zu unterchlorigsaurem Alkali, zunächst zur Zerstörung des Amids zu verwenden. Meine Vermuthung wurde bestätigt; es trat nämlich eine heftige Entwicklung von Stickgas ein. Sobald dieselbe beendet war, wurde die Chloreinleitung unterbrochen und mit Salzsäure nun die unterchlorige Säure sowohl ausgetrieben, als auch das überschüssige Alkali vorsichtig neutralisirt, hierauf die Flüssigkeit in gelinder Wärme concentrirt und nun mit verdünnter Salzsäure entschieden sauer gemacht. Hat man die Concentration gerade

*) Diese Annalen LXXX, 17.

getroffen, so gesteht die ganze Lösung zu einem krystallinischen Brei von Benzoglycolsäure; wird sie dann noch einige Zeit warm gehalten, so scheidet sich aus einer solchen übersättigten Lösung diese Säure in gelben ölartigen Tropfen aus, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren, was wohl eine der characteristischen Eigenschaften ist. Durch gelindes Abdunsten nach jedesmaliger Abstumpfung der freien Salzsäure läfst sich noch mehr Säure gewinnen.

Die Reinigung derselben kann entweder nach Strecker's Angabe aus dem Kalksalz geschehen, oder auf folgende Weise: Man löst die Säure in Aether und giefst die Aetherlösung in ein Kölbchen über eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Wasserschicht, und destillirt den Aether vorsichtig ab; in dem Mafse, in dem derselbe entweicht, sättigt sich das Wasser und die überschüssige Säure scheidet sich dann ölartig ab; in diesem Zustand ist sie dann frei von etwa unzersetzter Hippursäure und Benzoësäure.

Die physikalischen Eigenschaften der Säure stimmten mit den von Strecker angegebenen vollkommen überein. Neben dem angeführten Verhalten characterisirt sie sich wesentlich noch durch ihre feine nadelförmige Beschaffenheit, leichte Löslichkeit in Aether, die Eigenschaften des Silbersalzes, und endlich neben den Resultaten der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung durch ihr Freiseyn von Stickstoff. Dieses Letztere ist der beste Beweis für die Abwesenheit von Hippursäure; denn eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung oder Salzanalyse kann, wie schon Strecker vergleichend nachweist, kaum bei wiederholten genauen Operationen zu bestimmten Schlüssen berechtigen, da Kohlenstoff und Basengehalt bei procentischer Berechnung der hippursauren und benzoglycolsauren Salze nahezu dieselben sind. — Die Anwesenheit von Benzoësäure giebt sich natürlich leicht bei einer Elementaranalyse durch einen höheren Kohlenstoffgehalt

zu erkennen, da dieselbe gegen 8 pC. Kohlenstoff mehr enthält, als die beiden in Frage stehenden Säuren.

Berücksichtigt man nun schlieſslich die Theorie des Vorganges und die Eigenthümlichkeiten der Benzoglycolsäure, so ergeben sich die Regeln für die Leitung der Operation von selbst; d. h. es muſs stets ein Ueberschuſs von Alkali beim Einleiten des Chlors vorhanden seyn, die Mischung während der Operation möglichst kühl erhalten werden, und endlich beim Concentriren soviel als thunlich ein Ueberschuſs von Mineralsäuren vermieden werden. Läſst man Chlor im Ueberschuſs einwirken, so scheidet sich innerhalb 24 Stunden, oft noch früher, ein gelber ölartiger, anscheinend fortwährend in Zersetzung begriffener Körper, wahrscheinlich ein gechlortes Product der Benzoësäure aus. Die ganze Operation ist so leicht zu leiten, die directe Einwirkung des Chlors so leicht zu vermeiden, daſs mir dieses Verfahren auch auf die Zerlegung anderer Amidsäuren ausgedehnt zu werden verdient.

Verwandlung des Thialdins in Leucin;

von *Demselben*.

Cahours*) hat zuerst auf die Beziehung zwischen Thialdin, $C^{12}H^{13}NS^{4}$, und Leucin, $C^{12}H^{13}NO^{4}$, aufmerksam gemacht, daſs beide gleiche Atomzusammensetzung haben, nur daſs im Thialdin die vier Sauerstoffatome des Leucins durch vier Atome Schwefel vertreten sind. Hiermit schien eine Möglichkeit gegeben zu seyn, den einen Körper in den andern

*) Compt. rend. XXVII, 265.

zu verwandeln; indessen sind hierüber keine Versuche bekannt geworden. Ich habe gefunden, dafs sich in der That das Thialdin mit Leichtigkeit in Leucin verwandeln läfst, und zwar einfach auf die Weise, dafs man Thialdin mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, welches letztere dabei zu Schwefelsilber wird.

Ich führte den Versuch so aus, dafs ich frisch gefälltes Silberoxyd mit Thialdin und einer hinreichenden Menge Wasser in eine Glasröhre einschlofs, und dieselbe 3 bis 4 Stunden lang in siedendem Wasser erhitzte. Die nachher von dem Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit, die noch etwas nach Thialdin roch, wurde zur Syrupdicke abgedampft, und erstarrte nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Aether zog nur eine Spur färbender Materie aus, heifser absoluter Alkohol dagegen löste dieselbe leicht auf. Aus dieser Lösung wurde das Leucin in kleinen weifsen Krystallblättchen erhalten, die mit kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Es hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Leucins und zeigte sich frei von Schwefel. Beim Erhitzen schmolz es und liefs sich, indem es sich als weifser Nebel verflüchtigte, vollständig sublimiren. Metallsalze erzeugten in seiner Lösung keine Fällung.

Ein zweiter Versuch, mit Bleioxydhydrat ausgeführt, zeigte sich wegen des kaum zu vermeidenden Kaligehaltes desselben und wegen der Verbindungsfähigkeit des Leucins mit Bleioxyd weniger empfehlenswerth. Indessen bin ich damit beschäftigt, ein noch zweckmäfsigeres Verfahren zu seiner Darstellung aus Thialdin aufzusuchen, und überhaupt seine Verhältnisse näher zu studiren.

Ueber die entfärbenden und desinficirenden Eigenschaften der Holzkohle, nebst Beschreibung eines Kohle-Respirators zur Reinigung der Luft durch Filtration;

von *J. Stenhouse.*

Die kräftige Wirkung der frisch geglühten Holzkohle, namentlich der grob gepulverten, Gase und Dämpfe zu absorbiren, ist seit längerer Zeit bekannt, und gelegentlich hat man dieselbe benutzt, um übelriechendes Wasser und Substanzen, die in anfangender Fäulnifs begriffen waren, geniefsbar zu machen. Doch übt die Holzkohle noch eine andere, bis jetzt meiner Ansicht nach noch nicht genügend beachtete Wirkung auf die so complicirten Fäulnifsproducte aus, nämlich sie zu oxydiren und in die einfachsten Verbindungen überzuführen, die sich aus ihnen bilden können.

Werden Kohlen oder Holz bei unzureichendem Luftzutritt verbrannt, so entstehen veränderliche Mengen intermediärer oder secundärer Producte, die als Rufs oder Rauch bezeichnet werden; geht hingegen die Verbrennung bei hinreichendem Luftzutritt und genügend hoher Temperatur vor sich, so sind Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und vielleicht etwas Salpetersäure fast die einzigen Producte.

Die Fäulnifs animalischer und vegetabilischer Substanzen läfst sich im Allgemeinen als ein auf unvollkommener Oxydation beruhender Vorgang betrachten. Defshalb werden unter gewöhnlichen Umständen hierbei mannichfaltige mehr oder weniger complexe secundäre Producte gebildet, welche meistens sehr unangenehm riechen und auf den thierischen Organismus äufserst schädlich einwirken. Diese Producte hat man im Allgemeinen als Miasmen bezeichnet. Ueber ihre

Natur ist nur wenig bekannt, aber man hält sie für sehr complexe stickstoffhaltige Dämpfe, die durch Sauerstoff, Chlor, schweflige Säure, Salpetersäure und andere desinficirende Agentien zersetzt werden.

Auf die wichtige Wirkung, welche der Holzkohle als einem desinficirenden Agens zukommt, wurde meine Aufmerksamkeit durch meinen Freund John Turnbull, den bekannten Fabrikanten chemischer Producte zu Glasgow, hingelenkt. Hr. Turnbull brachte vor etwa 9 Monaten die Cadaver von zwei Hunden in einen hölzernen Kasten, auf eine nur wenige Zoll tiefe Schichte von Holzkohlenpulver, und überdeckte sie mit derselben Substanz. Obgleich der Kasten ganz offen stand, waren doch niemals an Fäulnifs erinnernde Ausdünstungen aus demselben zu bemerken, und bei einer 6 Monate später vorgenommenen Untersuchung fand sich, dafs von den Thieren fast Nichts, mit Ausnahme der Knochen, zurückgeblieben war. Hr. Turnbull übersandte mir eine Portion der Thierkohle, welche in der nächsten Berührung mit den Cadavern der Hunde gewesen war. Ich übergab dieselbe einem meiner Schüler, Hrn. Turner, zur Untersuchung, welcher darin verhältnifsmäfsig wenig Ammoniak und eine Spur von Schwefelwasserstoff fand, aber sehr deutlich wahrnehmbare Mengen von Salpetersäure und Schwefelsäure, nebst phosphorsaurem Kalk. — Hr. Turner vergrub dann, vor zwei Monaten, die Körper von zwei Ratten etwa zwei Zoll tief in Kohlenpulver, und einige Tage später wurde der Cadaver einer ausgewachsenen Katze ebenso behandelt. Obgleich die Körper dieser Thiere jetzt sich in einem weit vorgeschrittenen Zustand der Verwesung befinden, ist doch in dem Laboratorium auch nicht der geringste Geruch wahrzunehmen.

Aus den hier mitgetheilten Thatsachen geht hervor, wie nützlich die Kohle angewendet werden kann, um die Verbreitung schädlicher Effluvien von Kirchhöfen und von todten Körpern

überhaupt zu verhindern. Würde man einen Kirchhof zwei bis drei Zoll hoch mit gröblich gepulverter Kohle überdecken, so würde hierdurch in der That verhindert werden, dafs irgend welche flüchtige Fäulnifsproducte sich in die Atmosphäre verbreiten. — Holzkohlenpulver befördert auch die Schnelligkeit der Verwesung der damit in Berührung befindlichen todten Körper in hohem Grade, so dafs nach 6 bis 8 Monaten nur wenig mehr als die Knochen davon übrig sind.

Der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist indefs hauptsächlich, eine Anwendung der absorbirenden Eigenschaften der Kohle kennen zu lehren, welche meines Wissens noch nicht vorgeschlagen worden ist. Ich meine den Gebrauch einer neuen Art von Respirator, der mit gepulverter Thierkohle gefüllt ist, um alle Miasmen und ansteckenden Theilchen zu absorbiren und zu zerstören, welche bei gelbem Fieber, Cholera und andern ähnlichen Krankheiten in der Luft enthalten seyn können. — Ich habe einen solchen Respirator anfertigen lassen. Er legt sich genau an die unteren Theile des Gesichts an, von dem Kinn bis über den Mund, so dafs er noch die Nasenlöcher mit einschliefst. Das Gestell dieses Respirators besteht aus dünnem Kupferblech, aber die Ränder sind aus Blei gefertigt und gepolstert und mit Sammt überzogen, so dafs sie sich dicht an das Gesicht anlegen. Das Kohlenpulver wird durch zwei feine Drahtgewebe an seiner Stelle gehalten. Da das Gestell dieses Respirators von Metall ist, wurde es auf galvanischem Wege versilbert; es würde gewifs noch besser seyn, es auf diese Weise mit Platin oder Gold zu plattiren. Der Respirator hat eine kleine Oeffnung, in die ein mit einem Drahtgewebe versehener Deckel sich einschrauben läfst, und durch welche das Kohlenpulver eingefüllt oder ausgeleert werden kann. — Der Respirator wird durch ein elastisches Band, welches um den Hinterkopf herumgeht, festgehalten.

Ich habe Thierkohle, als die poröseste Kohlenart, angewendet, glaube aber, dafs gewöhnliche Holzkohle gleichfalls mit vollkommen gutem Erfolg anzuwenden wäre. — Der Zweck der Vorrichtung ist, die Luft durch eine so poröse Substanz wie Thierkohle zu filtriren, und die ihr etwa beigemischten Miasmen abzuscheiden. Ich glaube, dafs diefs unzweifelhaft eintritt, indem die Miasmen in den Poren der Kohle absorbirt und durch den condensirten Sauerstoff oxydirt und zerstört werden, mit welchem sie in die unmittelbarste Berührung kommen. In der Ueberzeugung, dafs dieses Resultat erwartet werden dürfe, bestärken mich die Resultate wiederholter Versuche, die ich mit schädlichen Gasen, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. a. anstellte. Ich fand, dafs Luft, welche mit diesen Gasen beladen war und unter gewöhnlichen Umständen schon nach kurzer Zeit nicht länger eingeathmet werden konnte, durch den Kohle-Respirator hindurch ohne alle Unannehmlichkeiten sich einathmen liefs, indem der Geruch der beigemischten Gase dadurch fast ganz, wenn nicht vollständig, beseitigt wurde.

Jede andere sehr poröse Substanz, wie z. B. Platinschwamm oder zerstofsener Bimsstein, dürfte sich wohl gleichfalls vollkommen gut eignen, zur Füllung des Respirators verwendet zu werden; ich habe indefs Holzkohle als das wohlfeilste und am leichtesten zugängliche Material gewählt.

Aufser der Vorsicht, Respiratoren von der beschriebenen Art zu tragen, sollten Personen, die in besonders mit Miasmen inficirten Districten wohnen müssen, auch dafür Sorge tragen, dafs ihre Wohnungen möglichst luftdicht seyen und nur die zur gehörigen Ventilation nöthigen Oeffnungen haben. Mittelst dieser Oeffnungen könnte man die Luft zutreten lassen, so dafs sie durch Tücher hindurchstriche, zwischen welchen die nöthige Menge Kohle sich befände. Auch die Thüren solcher Häuser könnten so construirt seyn, dafs sie zwischen

porösem Tuch einen Raum einschlössen, welcher gleichfalls mit Kohlenpulver anzufüllen wäre. Die Vorsichtsmafsregel liefse sich noch, wo man sie für nöthig hält, hinzufügen, in sehr ungesunden Districten die Wände und Fufsböden mit Matrazen zu belegen, welche einige Zoll dick mit Kohlenpulver ausgestopft sind.

Würden diese und ähnliche Vorsichtsmafsregeln beachtet, so könnten gewifs Europäer mit bei weitem gröfserer Sicherheit in Gegenden leben, welche jetzt als die der Gesundheit verderblichsten betrachtet werden.

Ueber das sogenannte Benzoëoxyd und einige andere gepaarte Verbindungen;

von Dr. *K. List* und Dr. *H. Limpricht.*

Vor neun Jahren entdeckten Ettling und Stenhouse*) unter den Destillationsproducten des benzoësauren Kupferoxyds einen krystallisirten Körper, welchen sie Benzoëoxyd nannten. Die für diese Substanz aufgestellte Formel $C_{14}H_5O_2$ rechtfertigt den ihr beigelegten Namen, und so viel uns bekannt ist, wird sie bis in neuester Zeit von Einigen als eine unter der Benzoësäure stehende Oxydationsstufe des Radicals Benzoyl, $C_{14}H_5$, von Andern **) als das Radical Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ selbst angesehen.

Von der Ansicht ausgehend, dafs viele organische Verbindungen, die man allgemein als Aldehyde, oder wie das

---

*) Diese Annalen LIII, 77 u. 99.

**) Gerhardt, diese Annalen LXXXVII, 162.

Benzoëoxyd constituirt angesehen hat, den zusammengesetzten Aethern entsprechende Doppelverbindungen sind, — welche Annahme durch vorläufige Versuche bestätigt wurde —, beschlossen wir zuerst das sogenannte Benzoëoxyd einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. — Wir benutzten anfangs zur Darstellung desselben die von Ettling und Stenhouse angegebene Methode, nämlich Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, und unterzogen gleichfalls die übrigen bei dieser Operation auftretenden Producte einer näheren Prüfung.

Trockenes benzoësaures Kupferoxyd wurde in gläsernen Retorten so lange über freiem Feuer erhitzt, bis keine Entwickelung von Dämpfen mehr wahrnehmbar war. Ettling erhitzte nur bis etwa auf 275° und fand dann Spirsäure im Retortenrückstande; da wir zuletzt eine so hohe Temperatur anwandten, dafs auch dieses zerstört werden mufste, so verdanken einige später zu erwähnende Producte ihre Entstehung nicht sowohl dem benzoësauren, als vielmehr dem spirsauren Kupferoxyd. — Das ganze Destillat, welches von butterartiger Consistenz war, wurde mit Wasser übergossen, mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, um die sauren Producte (Benzoësäure) zu binden, und dann destillirt, so lange mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen; dieses Oel wurde als fast reines Benzin, $C_{12}H_6$, erkannt. Der Rückstand im Destillationsgefäfs wurde mit Wasser digerirt und auf ein gut genäfstes Filter gebracht; im Filtrat war nur benzoësaures Natron enthalten. Die auf dem Filter bleibende Masse wurde in heifsem Weingeist gelöst, aus welchem sich beim Erkalten eine reichliche Menge Krystalle absetzten, die das Benzoëoxyd Ettling's waren. Um diese von den noch anhängenden öligen Producten zu befreien und letztere auch nicht verloren zu geben, erhitzten wir die braun gefärbten Krystalle mit wenig Weingeist, welcher vorzugsweise das Oel löste, und krystallisirten das Ungelöste aus heifsem

Weingeist um. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhielten wir das Benzoëoxyd vollkommen weifs. Gröfsere Schwierigkeiten machte es, die ölförmigen Körper zu trennen; das darin gelöste Benzoëoxyd wurde durch Krystallisation möglichst entfernt und die weitere Trennung durch fractionirte Destillation bewirkt.

Das *Benzoëoxyd*, dessen Reindarstellung eben beschrieben ist, bildet vollkommen weifse Krystalle; besonders schön erhält man sie aus einem Gemische von Weingeist und Aether. Unser Freund H. Dauber in Bonn, dem wir einige gut ausgebildete Exemplare (aus wasserfreier Benzoëspirsäure dargestellt) zur Messung übersandten, theilt uns Folgendes darüber mit.

Die Krystalle sind rhombische Prismen, m, mit einer auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Schiefendfläche, c. Die an 24 sorgfältig ausgesuchten Individuen von etwa ¼ MM. Durchmesser vorgenommenen Messungen gaben :

m m′ = 79° 10′,7 im Mittel aus 15 Resultaten *); zwischen den Grenzen 78° 55′ und 79° 23′.

m m‴ = 100° 48′,1 im Mittel aus 15 Resultaten; zwischen den Grenzen 101° 2′ und 100° 43′.

m″ c = 81° 22′,2 im Mittel aus 28 Resultaten; zwischen den Grenzen 81° 8′ und 81° 36′.

m c = 98° 30′,2 im Mittel aus 28 Resultaten; zwischen den Grenzen 98° 51′ und 98° 7′.

Diese Winkel entfernen sich nicht weit von

m m′ = 79° 11′ 36″ m c = 81° 28′ 19″,

welchen folgendes Verhältnifs der rechtwinkligen Axen entspricht :

$$a : b : c = \sqrt{13} : \sqrt{19} : \sqrt{\tfrac{1}{2}} = 1 : 1{,}20894 : 0{,}19612.$$

*) Ein jedes ist als Mittelwerth von mehreren Repetitionen anzusehen und kann für genau auf höchstens 2′ gelten.

Das Benzoëoxyd ist ziemlich schwer löslich in kaltem Weingeist, sehr leicht in heifsem, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 66°; in höherer Temperatur sublimirt es unverändert. Eigenthümlich ist der an Geranium erinnernde Geruch, den auch die vollkommen reinen Krystalle besitzen.

Diese Eigenschaften stimmen mit den von Ettling und Stenhouse angegebenen überein.

Auch die Zusammensetzung ist von Ettling durch die Analyse richtig gefunden, obgleich er sie durch eine Formel ausdrückt, welche weniger mit seinen Analysen, als mit den von Stenhouse erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Eine Zusammenstellung der Resultate unserer Analysen mit den von andern Chemikern erhaltenen wird zeigen, dafs die empirische Formel des sogenannten Benzoëoxyds nicht $C_{14}H_5O_2$, sondern $C_{13}H_5O_2$ ist.

Wir verbrannten die im Platinschiffchen geschmolzene Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom.

I.	0,5375 Grm.	lieferten	1,5502 CO_2	und	0,245	HO.
II.	0,3105	„	0,8895	„	0,141	„
III.	0,302	„	0,862	„	0,1355	„

(III. war aus Benzoëspirsäure.)

	Gefunden								
	List und Limpricht			Ettling		Will	Stenhouse		Gerhardt*)
	I.	II.	III.	I.	II.		I.	II.	
C	78,67	78,13	77,84	78,55	78,76	79,16	79,62	80,01	79,53
H	5,06	5,08	5,00	5,06	5,06	5,11	5,09	5,18	5,05.

Berechnet nach der Formel :

$C_{14}H_5O_2$			$C_{13}H_5O_2$		
C_{14}	84	80,00	C_{13}	78	78,78
H_5	5	4,76	H_5	5	5,09
O_2	16	15,24	O_2	16	16,23
	105	100,00		99	100,00.

*) Diese Annalen LXXXVII, 162.

Von den 9 aufgeführten Analysen stimmen die 6 ersten gut mit der empirischen Formel $C_{12}H_5O_2$; dafs sie die richtige ist, wird durch die Zersetzungsproducte des Benzoëoxyds zur Gewifsheit erhoben. Verdoppelt man nämlich diese Formel, so läfst sich $C_{28}H_{10}O_4$ in $C_{12}H_5O + C_{14}H_5O_3$ zerlegen; im Folgenden werden wir beweisen, dafs das sog. Benzoëoxyd wirklich eine Verbindung von Phenyloxyd und Benzoësäure ist.

Verhalten gegen Kali. — Die von Ettling vermuthete, von Stenhouse bestimmt ausgesprochene leichte Zersetzbarkeit des benzoësauren Phenyloxyds durch wässeriges Kali fanden wir nicht bestätigt. Es kann anhaltend mit concentrirter Kalilauge gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden. Schliefst man es jedoch in einem Rohr mit concentrirter Kalilauge ein und erhitzt längere Zeit in einem Oelbade bis auf 150° bis 170°, so löst es sich vollständig; beim Oeffnen des Rohrs entweicht kein Gas (kein Wasserstoff); übersättigt man die kalische Lösung mit Schwefelsäure, so scheidet sich Benzoësäure aus und erhebt sich ein ölartiger Körper, der durch den Geruch und die Reaction mit Eisenchlorid für Phenyloxydhydrat (Carbolsäure) erkannt wurde.

Diese Zerlegung geht sehr leicht vor sich, wenn statt der wässerigen eine weingeistige Kalilösung angewandt wird; man erhält schon in der Kälte eine klare Lösung, die durch Wasser nicht getrübt wird. Der Weingeist wurde durch Destillation entfernt, der Rückstand in heifsem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und die ausgeschiedene Carbolsäure mit der Pipette abgehoben. — Aus der heifsen wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten Benzoësäure ab, die an ihren physikalischen Eigenschaften erkannt wurde. Zur Bestätigung analysirten wir das Silbersalz.

0,508 Grm. hinterliefsen 0,24 Grm. Silber.

Benzoësaures Silberoxyd $AgO, C_{14}H_5O_3$:

	berechnet	gefunden
Silber	47,16	47,24.

Die Carbolsäure wurde durch Chlorcalcium entwässert und für sich der Destillation unterworfen. Die angewandte Menge war zu gering, um den Siedepunkt festzustellen. Zur Analyse wurde der zwischen 202° und 205° siedende Theil verwandt; die zweite Analyse ist mit einer nochmal entwässerten und rectificirten Carbolsäure angestellt.

I. 0,244 Grm. lieferten 0,663 CO_2 und 0,1465 HO.
II. 0,325 „ „ 0,882 „ „ 0,199 „

	berechnet		gefunden: List u. Limpricht I.	gefunden: List u. Limpricht II.	gefunden: Gerhardt
C_{12}	72	76,59	74,10	74,00	74,5
H_6	6	6,38	6,66	6,80	6,9
O_2	16	17,03			
	94	100,00.			

Es ist nicht zu leugnen, dafs zwischen der gefundenen und berechneten Zusammensetzung ein bedeutender Unterschied herrscht. Gerhardt (Gmelin's Handbuch Bd. V, S. 632) macht schon darauf aufmerksam, dafs die Carbolsäure mit der gröfsten Begierde Wasser anzieht und dann nicht mehr krystallisirt; zur Vergleichung haben wir die von ihm bei der Analyse einer nicht ganz trocknen Carbolsäure gefundenen Zahlen unsern angefügt. Wir unterliefsen es, eine gröfsere Menge benzoësaures Phenyloxyd zu opfern, um die Carbolsäure vollkommen wasserfrei darzustellen, da die später angeführten Versuche über die Anwesenheit derselben im Benzoëoxyd keinen Zweifel lassen; ebenso hielten wir es für überflüssig, ein carbolschwefelsaures Salz zu bereiten und zu analysiren, da die Zusammensetzung derselben noch nicht festgestellt ist. (Vergl. unten.)

Verhalten gegen Ammoniak. — Eine weingeistige Lösung von benzoësaurem Phenyloxyd kann mit Ammoniak in der Siedehitze ohne Zersetzung abgedampft werden; wird das Gemisch in einem verschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so scheiden sich nachher beim Verdunsten der Lösung Carbolsäure und Krystalle von Benzamid ab. — Beim Erhitzen des benzoësauren Phenyloxyds in einem Strom trocknen Ammoniakgases bildet sich im Halse der Retorte ein Sublimat von Benzamid und die Vorlage enthält Carbolsäure. — Anilin war nicht entstanden.

Verhalten gegen Schwefelsäure. — Concentrirte Phosphorsäure oder Oxalsäure zersetzen das benzoësaure Phenyloxyd beim Erhitzen nicht, in Schwefelsäurehydrat löst es sich dagegen leicht; Wasser fällt daraus Benzoësäure, während die Lösung Carbolschwefelsäure enthält; sie wurde von der ausgeschiedenen Benzoësäure filtrirt, mit überschüssigem kohlensaurem Baryt digerirt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit erst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure verdunstet. Es bildeten sich blumenkohlartige Rinden von carbolschwefelsaurem Baryt, deren Lösung die blaue Färbung mit Eisenchlorid ausgezeichnet schön zeigte. — Die Zusammensetzung dieser Verbindung werden wir später anführen.

Substitutionsproducte des benzoësauren Phenyloxyds.

Stenhouse hat die Einwirkung des Chlors auf das benzoësaure Phenyloxyd untersucht, ohne aber eine wahrscheinliche Auslegung seiner Resultate geben zu können. Wir zogen wegen der gröſseren Bequemlichkeit in der Handhabung das Brom dem Chlor vor *).

*) Phosphorchlorid läſst sich unzersetzt vom benzoësauren Phenyloxyd abdestilliren.

Flüssiges *Brom* wirkt bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme auf trockenes benzoësaures Phenyloxyd ein, wobei viel bromwasserstoffsaures Gas entwickelt wird. Zeigte sich bei neuem Zusatz von Brom keine Gasentwickelung mehr, selbst nicht bei Anwendung von Wärme, so wurde die nach dem Erkalten feste Masse in heifsem Alkohol gelöst, aus welchem während der Abkühlung sich lange weifse, dendritisch vereinigte Nadeln absetzten, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist vollkommen rein erhalten wurden. Die Mutterlauge enthält nur noch geringe Mengen dieser Verbindung, aufserdem aber einen ölförmigen Körper, der sich aus der sehr weit abgedampften Mutterlauge absetzt. Er ist in Aether löslich und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in kleinen weifsen Krystallen; wir erhielten jedoch zu wenig, um eine genaue Untersuchung damit vorzunehmen.

Die langen Nadeln sind leicht löslich in Aether und heifsem Weingeist, unlöslich in Wasser. Sie schmelzen unter 100° und scheinen unzersetzt zu sublimiren.

Aus den zahlreichen Analysen, die mit Substanz verschiedener Bereitungen angestellt wurden, ergiebt sich, dafs diese Krystalle in der Regel Gemenge von zwei Verbindungen sind, die sich durch Krystallisation nicht trennen lassen. Die eine Verbindung ist benzoësaures Phenyloxyd, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Brom vertreten ist, in der andern sind 2 Atome Wasserstoff durch Brom substituirt. Eine dritte, vielleicht der oben beschriebene ölige Körper, scheint für 3 Atome Wasserstoff Brom zu enthalten.

Die Zusammensetzung dieser drei Verbindungen müfste seyn :

I. $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\Br\end{matrix}\right.O_4$			II. $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_8\\Br_2\end{matrix}\right.O_4$			III. $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\Br_3\end{matrix}\right.O_4$		
C_{26}	156	56,31	C_{26}	156	43,82	C_{26}	156	35,86
H_9	9	3,25	H_8	8	2,25	H_7	7	1,61
Br	80	28,88	Br_2	160	44,94	Br_3	240	55,17
O_4	32	21,56	O_4	32	8,99	O_4	32	7,36
	277	100,00		356	100,00		395	100,00.

I. 0,688 Grm. lieferten 1,4115 CO_2 und 0,2035 HO.
II. 0,3195 „ „ 0,644 „ „ 0,092 „
III. 0,2955 „ „ 0,543 „ „ 0,078 „
0,226 „ „ 0,184 AgBr.
IV. 0,203 „ „ 0,3465 CO_2 und 0,045 HO.
V. 0,152 „ „ 0,2405 „ „ 0,0355 „
VI. 0,489 „ „ 0,7665 „ „ 0,091 „
0,387 „ „ 0,413 AgBr.
VII. 0,1965 „ „ 0,150 „
VIII. 0,372 „ „ 0,3295 „ (Vorige Substanz noch einmal umkrystallisirt.)
IX. 0,477 Grm. lieferten 0,48 AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	55,95	54,97	50,11	46,55	43,15	42,74	—	—	—
H	3,88	3,19	2,93	2,46	2,59	2,04	—	—	—
Br	—	—	34,65	—	—	45,42	32,48	37,69	42,82.

Die Analyse VI macht es wahrscheinlich, dafs noch eine Verbindung mit 3 Atomen Brom besteht.

Weingeistiges Kali löst diese Verbindungen unter Zersetzung. Nach Entfernung des Weingeistes fällt Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung des Rückstandes Benzoësäure und scheidet ein bald erstarrendes Oel aus, welches Monobromcarbolsäure und Bibromcarbolsäure seyn mufs. Zum Beweis, dafs die ausgeschiedene Benzoësäure frei von Brom ist, wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt.

0,1595 Grm. lieferten 0,0755 Ag = 47,34 pC. Ag.

Die Berechnung verlangt 47,16 pC. Ag.

Die Bromcarbolsäure liefs sich nur schwierig mit Wasserdämpfen überdestilliren; bei der Destillation für sich wird ein grofser Theil unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. In Aether löst sie sich und wird beim Verdunsten der Lösung in braungefärbten Krystallen erhalten. Wir begnügten uns, qualitativ den Bromgehalt nachzuweisen, weil die Verbindung zur quantitativen Bestimmung nicht hinlänglich rein war.

Aus der Abwesenheit des Broms in der erhaltenen Benzoësäure geht hervor, dafs nur im Phenyloxyd Wasserstoff durch Brom vertreten ist, die Formeln der gebildeten Verbindung also sind :

$$C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right.O \text{ und } C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right.O.$$

Zur Bestätigung wurde sie mit Schwefelsäure zerlegt; Wasser fällte aus der Lösung wieder Benzoësäure, deren Silbersalz nach dem Glühen 47,38 pC. Silber hinterliefs.

Der von Stenhouse analysirte Körper, welcher von ihm durch Einwirkung des Chlors auf benzoësaures Phenyloxyd erhalten wurde, und der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist aus platten, vierseitigen, bei 87° schmelzenden Prismen bestand, wird ein Gemenge zweier Substitutionsproducte seyn, wie folgende Berechnung zeigt :

I.			II.		
$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl\end{matrix}\right.O_4$			$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right.O_4$		
C_{26}	156	67,12	C_{26}	156	58,43
H_9	9	3,87	H_8	8	2,99
Cl	35,4	15,23	Cl_2	70,8	26,53
O_4	32	13,78	O_4	32	12,05
	232,4	100,00		266,8	100,00.

	Stenhouse					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	66,09	65,88	65,87	—	—	—
H	4,00	3,86	4,11	—	—	—
Cl	—	—	—	16,04	16,49	16,09.

Durch Zersetzung mit weingeistigem Kali erhielt Stenhouse aus dieser Verbindung reine Benzoësäure und ein nach Kreosot riechendes, dunkles, halbflüssiges Harz, welches also ein Gemenge von Monochlorcarbolsäure, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right.O_2$, und Bichlorcarbolsäure, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right.O_2$, war.

In ein möglichst kalt gehaltenes Gemisch von 1 Theil *Salpetersäure* und 2 Theile *Schwefelsäure* wurde gepulvertes benzoësaures Phenyloxyd* in kleinen Portionen geschüttet. Es löste sich anfangs ohne Entwickelung von rothen Dämpfen; als eine gewisse Menge eingetragen war, schieden sich in der ganzen Flüssigkeit kleine gelbliche Krystalle aus, die wir auf einem mit Asbest verstopften Trichter sammelten. Das Filtrat wurde allmälig in eiskaltes Wasser gegossen, wobei ein reichlicher gelblicher Niederschlag entstand, der zwar unter dem Mikroscop keine deutlichen Krystalle erkennen liefs, bei weiterer Untersuchung aber für identisch mit den zuerst ausgeschiedenen Krystallen erkannt wurde. Beide Niederschläge wuschen wir so lange mit Wasser, als dieses noch saure Reaction annahm, und endlich mit Weingeist. Sowohl das ablaufende Wasser, als auch der Weingeist waren gelb gefärbt (von etwas Binitrocarbolsäure), der vollständig ausgewaschene Rückstand besafs eine weifse Farbe. In kaltem Wasser und Weingeist ist er unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether löst er sich in geringer Menge, beim Erkalten sich wieder krystallinisch abscheidend. Er schmilzt bei 150°, beim

Erkalten bleibt er amorph und durchsichtig und wird erst beim Erwärmen oder Berühren mit einem scharfen Gegenstand krystallinisch. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt er erst und verbrennt dann mit gelber rufsender Flamme, eine leicht verbrennliche Kohle hinterlassend; im Röhrchen verbrennt er mit schwacher Verpuffung. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet und mit vorgelegter Kupferspirale verbrannt.

I. Durch Wasser gefällte nicht krystallinische Verbindung: 0,310 Grm. lieferten 0,5425 CO_2 und 0,078 HO.

II. Krystallinische Verbindung: 0,454 Grm. lieferten 0,7915 CO_2 und 0,105 HO.

Berechnet nach der Formel			Gefunden	
	$C_{26} \Big\{ 3 \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} O_4$		I.	II.
C_{26}	156	46,84	47,72	47,50
H_7	7	2,10	2,79	2,56
N_3	42	12,61		
O_{16}	128	38,45		
	333	100,00.		

Die geringe Abweichung der gefundenen Zahlen von den berechneten macht es wahrscheinlich, dafs noch Spuren einer Verbindung $C_{26} \Big\{ 2 \begin{matrix} H_8 \\ NO_4 \end{matrix} O_4$ beigemengt waren, welche reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff ist.

Wird diese Nitroverbindung in weingeistigem Kali in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten binitrocarbolsaures Kali; die davon getrennte Mutterlauge enthält Nitrobenzoësäure, welche nach Verdunsten des Weingeists mit Schwefelsäure gefällt wurde.

Das binitrocarbolsaure Kali bildet schön goldgelbe Nadeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet und mit Schwefelsäure geglüht.

0,609 Grm. lieferten 0,230 KO, SO_3 = 20,39 pC. KO. — Aus der Formel des binitrocarbolsauren Kalis, KO, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right.O$ berechnen sich 21,17 pC. KO.

Die Nitrobenzoësäure wurde mehreremal aus heifsem Wasser umkrystallisirt und das Silbersalz dargestellt.

0,2415 Grm. lieferten 0,095 Ag = 39,33 pC. Silber; der berechnete Silbergehalt des nitrobenzoësauren Silberoxyds ist 39,41 pC.

Die Formel der Nitroverbindung ist mithin

$$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.O_3 + C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right.O.$$

Die Zerlegung in Nitrobenzoësäure und Binitricarbolsäure wird auch durch Schwefelsäure in gelinder Wärme leicht bewirkt.

Wir versuchten eine Amidverbindung des benzoësauren Phenyloxyds durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die Nitroverbindung darzustellen. Es entstehen hierbei mehrere Verbindungen, über deren Zusammensetzung und Entstehung wir noch keine genügende Aufklärung geben können; doch hoffen wir, in einiger Zeit diese Lücke auszufüllen.

Das nitrobenzoësaure Binitrophenyloxyd löst sich in wässerigem Schwefelammonium mit tiefrother Farbe. Nach dem Verdunsten der Lösung im Wasserbade bleibt eine dunkel violette harzartige Masse, welche sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure mit Hinterlassung von Schwefel löst; diese Lösung besitzt eine eben so schöne Purpurfarbe, wie die des übermangansauren Kalis. Verdunstet man die salzsaure Lösung im Wasserbade, so bleiben blaue warzenartige Krystalle, die von Wasser nur theilweise mit gelber Farbe aufgenommen werden, während ein blaues Pulver zurückbleibt. Die einzige Verbindung, welche Aussicht zur Darstellung eines reinen Präparats giebt, ist die mit Oxalsäure. Wir stellten sie durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit

oxalsaurem Baryt oder des salzsauren Salzes mit oxalsaurem Silberoxyd dar; die Lösung liefert beim Erkalten gelbe nadelförmige Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser von immer hellerer Farbe erhalten werden; durch Behandeln mit Thierkohle schien diese Reinigung nicht befördert zu werden. — Uebergiefst man diese Krystalle mit etwas Kali, so lösen sie sich mit intensiv brauner Farbe. —

Es lag die Vermuthung nahe, dafs in dem mit Brom behandelten benzoësauren Phenyloxyd, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Brom vertreten waren, sich noch ein drittes Atom Wasserstoff durch Untersalpetersäure würde substituiren lassen. Die Analyse der zum Versuch angewandten Bromverbindung ergab :

	berechnet	gefunden
C_{26}	43,82	42,74
H_8	2,21	2,04
Br_2	44,94	45,42.

Sie wurde pulverisirt und in kleinen Portionen in das Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure getragen, woraus sich die neue Verbindung fast vollständig harzförmig abscheidet, so dafs Wasser kaum noch etwas aus der Säure fällt. Sie löst sich in einer grofsen Menge heifsen Weingeist und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, warzenförmig vereinigten Nadeln; aus concentrirteren Lösungen scheidet sie sich ölförmig ab. In ihren übrigen physikalischen Eigenschaften stimmt sie mit der vorhin beschriebenen Nitroverbindung überein. Schmelzpunkt zwischen 90° und 100°.

0,304 Grm. lieferten 0,4505 CO_2 und 0,056 HO.

0,396 Grm. lieferten 0,383 AgBr.

Berechnet nach der Formel $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\Br_2\\NO_4\end{matrix}\right.O_4$			Gefunden
C_{26}	156	38,90	40,41
H_7	7	1,74	2,04
Br_2	160	39,90	41,16
N	14	3,49	
O_8	64	15,97	
	401	100,00.	

Durch Zersetzung mit weingeistigem Kali wurden Nitrobenzoësäure und Bibromcarbolsäure erhalten. Das aus der Nitrobenzoësäure dargestellte Silbersalz entwickelte beim Erhitzen den characteristischen Geruch des Nitrobenzins. Die Verbindung ist daher nitrobenzoësaures Bibromphenyloxyd =

$$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.O_3,\quad C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right.O.$$

Wir versuchten endlich noch Wasserstoff in der Nitroverbindung durch Brom substituiren zu können, aber selbst bei anhaltendem Erhitzen mit Brom in zugeschmolzenen Glasröhren trat keine Veränderung ein. In zwei Versuchen zeigte sich die aus Weingeist umkrystallisirte Nitroverbindung vollkommen frei von Brom.

Wir glauben hiermit den Beweis geliefert zu haben, dafs das sogenannte Benzoëoxyd aus benzoësaurem Phenyloxyd besteht und identisch mit dem Benzophenid ist, welches Gerhardt und Laurent durch Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Carbolsäure dargestellt haben; auch eine Bromverbindung desselben haben sie erhalten. Die übrigen von diesen Chemikern erwähnten Verbindungen, benzoësaures Binitrophenyloxyd und Trinitrophenyloxyd, bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Binitrocarbolsäure und Trinitrocarbolsäure

entstehend, sind verschieden von unserer Nitroverbindung. Die bis jetzt bekannten Verbindungen der Benzoësäure mit Phenyloxyd, so wie ihre Substitutionsproducte, sind im Folgenden zusammengestellt :

Benzoësaures Phenyloxyd :

$$C_{26}H_{10}O_4 = C_{14}H_5O_3,\ C_{12}H_5O.$$

Benzoësaures Monochlorphenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O \text{ (Stenhouse).}$$

Benzoësaures Monobromphenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\Br\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right. O.$$

Benzoësaures Bibromphenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_8\\Br_2\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right. O.$$

Benzoësaures Binitrophenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_8\\2\,NO_4\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right. O \text{ (Gerhardt u. Laurent).}$$

Benzoësaures Trinitrophenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\3\,NO_4\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}H_5O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right. O \text{ (Gerhardt u. Laurent).}$$

Nitrobenzoësaures Binitrophenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\3\,NO_4\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right. O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right. O.$$

Nitrobenzoësaures Bibromphenyloxyd :

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\Br_2\\NO_4\end{matrix}\right. O_4 = C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right. O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right. O.$$

In dem benzoësauren Phenyloxyd scheinen hiernach nicht mehr als 3 Atome Wasserstoff substituirt werden zu können. Da Gerhardt und Laurent das benzoësaure Trinitrophenyloxyd dargestellt haben, so konnte man vermuthen, dafs sich ebenfalls das nitro- und binitrobenzoësaure Triphenyloxyd durch Substitution würden erhalten lassen. Wie wir oben gezeigt haben, erstreckt sich die Einwirkung des Ge-

misches von Schwefelsäure und Salpetersäure indessen nur auf 3 Atome Wasserstoff; auch der Versuch, durch Brom noch ein viertes Atom Wasserstoff zu eliminiren, gab ein negatives Resultat.

Es mufs ferner auffallen, dafs das benzoësaure Phenyloxyd, welches durch concentrirte Schwefelsäure so leicht zerlegt wird, beim Behandeln mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure keine Zersetzung erleidet, sondern nur Substitutionserscheinungen auftreten. Auf gleiche Weise gelingt es gewifs, Nitroverbindungen vieler zusammengesetzter Aether darzustellen. Wir stellten einen Versuch mit dem benzoësauren Aethyloxyd an, das auch in der That in Nitrobenzoëäther übergeführt wurde; die aus heifsem Weingeist erhaltenen ausgezeichnet schönen Krystalle der Verbindung lieferten bei der Analyse :

Nitrobenzoëäther	Berechnet		Gefunden
$C_4H_5O,\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.O_3$	C	55,3	54,44
	H	4,5	4,70.

Zur Darstellung der Phenylverbindung benutzten wir anfangs die von Ettling entdeckte Methode : trockene Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, welche jedoch nur verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute giebt. Dagegen fanden wir es später sehr vortheilhaft, aus der wasserfreien Benzoëspirsäure, wie Gerhardt angegeben hat, das benzoësaure Phenyloxyd darzustellen. Diese Doppelsäure scheint beim Erhitzen gerade auf in benzoësaures Phenyloxyd und Kohlensäure zu zerfallen, denn das erhaltene Destillat liefert aus weingeistiger Lösung bis auf den letzten Tropfen fast reine Krystalle. Bemerkenswerth ist, dafs ein Gemenge von wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Spirsäure nach gleichen Atomgewichten bei der Destillation kein benzoësaures Phenyloxyd liefert, ein Umstand, der als Beweis dienen kann, dafs diese Doppelsäuren wirklich chemische Verbindungen und keine Gemenge sind. —

Ein dritter Weg, scheinbar der bequemste zur Darstellung des benzoësauren Phenyloxyds, nämlich Chlorbenzoyl auf Carbolsäure einwirken zu lassen, lieferte nicht die erwartete Ausbeute. — Bei Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Natron und carbolschwefelsaurem Kalk entstand kein benzoësaures Phenyloxyd.

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs man durch Destillation der Verbindungen der wasserfreien Spirsäure mit andern wasserfreien Säuren eine Menge Phenyloxydverbindungen wird darstellen können. Wir beabsichtigen, unsere Versuche nach dieser Richtung auszudehnen.

Im Anfange unserer Abhandlung erwähnten wir, dafs nach unserer Ansicht eine ganze Reihe von Verbindungen bei näherer Untersuchung als den zusammengesetzten Aetherarten analog constituirt betrachtet werden müfsten.

Das von Ettling gleichzeitig mit dem sogenannten Benzoëoxyd entdeckte Parasalicyl, welches durch trockene Destillation des salicyligsauren Kupferoxyds erhalten wird, gehört hierher. Verdoppelt man die Formel desselben $2\ C_{14}H_{5}O_{3} = C_{28}H_{10}O_{6}$, so läfst es sich betrachten als benzoësaure salicylige Säure; Cahours hat es dargestellt durch Einwirkung des Chlorbenzoyls auf salicylige Säure.

$$C_{14}H_{6}O_{4} + C_{14}H_{5}{}^{O_{2}}_{Cl} = (C_{14}H_{5}O_{3} + C_{14}H_{5}O_{3}) + HCl.$$

Das Bittermandelöl ist ziemlich allgemein als der Aldehyd der Benzoësäure angesehen worden. Wird die Formel desselben verdoppelt, so stellt sich dann heraus, dafs es eine Verbindung der Benzoësäure mit dem Oxyd des Benzoëalkohols ist. $2\ C_{14}H_{6}O_{2} = C_{14}H_{5}O_{3} + C_{14}H_{7}O$.

Das Bittermandelöl wird durch schmelzendes Kali zwar unter Wasserstoffentwickelung in Benzoësäure übergeführt;

die Wasserstoffentwickelung rührt jedoch von der Umwandlung des Benzoëalkohols in Benzoësäure her, welcher sich also zu schmelzendem Kalihydrat wie der gewöhnliche Weingeist verhält, woraus bei gleicher Behandlung Essigsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gebildet wird. — Ganz verschieden hiervon ist aber die durch weingeistiges Kali hervorgebrachte Reaction; es wird hierbei kein Wasserstoff entwickelt, sondern das Bittermandelöl in Benzoësäure und Benzoëalkohol gespalten. Die Entdeckung des Benzoëalkohols ist schon von Cannizzaro *) mitgetheilt. Erwärmt man von Blausäure *vollkommen befreites* Bittermandelöl mit weingeistigem Kali, verdunstet den Weingeist und löst den Rückstand in Wasser, so wird von diesem das benzoësaure Kali und überschüssige Kalihydrat aufgenommen, während der Benzoëalkohol sich ölförmig abscheidet.

Das dem Bittermandelöl homologe Cuminol besitzt sicher auch eine gleiche Constitution, mufs also 2 $C_{20}H_{12}O_2$ = $C_{20}H_{11}O_3$ + $C_{20}H_{13}O$ geschrieben werden. Es liegen Versuche vor, welche diese Ansicht wahrscheinlich machen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es unter Wasserstoffentwickelung in Cuminsäure übergeführt; kocht man aber, nach Gerhardt und Laurent, mit Kalilauge, so findet keine Gasentwickelung statt, es bildet sich cuminsaures Kali und ein öliger, von diesen Chemikern nicht näher untersuchter Körper, welcher der Alkohol der Cuminsäure seyn mufs.

Vielleicht gehört hierher das im Zimmtöl enthaltene Cinnamyloxyd, $C_{18}H_8O_2$, dessen Formel dann 2 $C_{18}H_8O_2$ = $C_{18}H_7O_3$ + $C_{18}H_9O$ würde. — Das Cinnamyloxyd wäre also isomerisch mit dem Styracin, welches schon als eine Verbindung der Zimmtsäure mit dem Oxyde des Zimmtalkohols

*) Diese Annalen LXXXVIII, 129.

erkannt ist *). — Wir behalten uns vor, die hier angedeuteten Gesichtspunkte weiter zu verfolgen.

Aufser benzoësaurem Phenyloxyd, Benzin, Benzoësäure und einigen nicht näher untersuchten gasförmigen Producten, treten bei der Destillation des benzoësauren Kupferoxyds nur noch zwei flüssige Körper auf. Diese sind in dem Oele enthalten, welches den Krystallen des benzoësauren Phenyloxyds so hartnäckig anhaftet und können durch oft wiederholte fractionirte Destillation vollständig getrennt werden; das bei 200° Uebergehende ist reine Carbolsäure, bei 260° geht ein farbloses Oel über, welches einen sehr angenehmen, an Geranium erinnernden Geruch besitzt, in Wasser nicht, in Weingeist schwer, und leicht in Aether löslich ist. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit hellleuchtender Flamme. Zur Analyse wurde es wiederholt bei 260° destillirt.

I. 0,4095 Grm. lieferten 1,2665 CO_2 und 0,221 HO.

II. 0,279 Grm. lieferten 0,8655 CO_2 und 0,149 HO.

Berechnet nach der Formel $C_{22}H_9O_2$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{22}	132	84,07	84,35	84,60
H_9	9	5,73	5,99	5,93
O_2	16	10,20		
	157	100,00.		

Bei der Behandlung mit weingeistigem Kali erleidet es keine Zersetzung, wird es aber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Körper aus, welcher vollständig durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt wird. Die saure Flüssigkeit enthält Carbolschwefelsäure, wie uns die Untersuchung des Barytsalzes

*) Diese Annalen LXXIV, 112; LXXV, 297.

hewies; der ausgeschiedene feste Körper krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden, ausgezeichnet schön irisirenden Blättern, schmilzt bei 69° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert.

0,1835 Grm. lieferten 0,6285 CO_2 und 0,110 HO.

Berechnet nach der Formel $C_{10}H_4$			Gefunden
C_{10}	60	93,75	83,41
H_4	4	6,25	6,66
	64	100,00	100,07.

Dieser mit dem Naphtalin isomere Körper ist vielleicht mit einem von Chancel*) bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks gefundenen Kohlenwasserstoff identisch.

Die Zersetzung durch Schwefelsäure läfst das bei 260° siedende Oel als Carbolsäure betrachten, welche mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_4$ gepaart ist, obgleich diese Zusammensetzung ($C_{12}H_6O_2$, $C_{10}H_4$) ein Atom Wasserstoff mehr verlangt, als die unmittelbar aus der Analyse entwickelte Formel $C_{22}H_9O_2$ enthält. Die letztere läfst das Oel als Carbolsäure erscheinen, worin 1 Atom Wasserstoff durch $C_{10}H_4$ vertreten ist, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_{10}H_4\end{matrix}\right. O_2$. Mangel an Substanz verhinderte uns, die Zusammensetzung des öligen Körpers mit Sicherheit festzustellen. Wir können indessen nicht unerwähnt lassen, dafs uns die Zusammensetzung der Carbolschwefelsäure noch nicht genügend ermittelt zu seyn scheint; in kurzer Zeit hoffen wir unsere Erfahrungen über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

Schliefslich können wir nicht unterlassen, Herrn Kraut unsern Dank auszusprechen für die Hülfe, welche uns derselbe geleistet hat. Fast alle in dieser Arbeit angeführten Elementaranalysen sind von ihm ausgeführt.

---

*) Diese Annalen LXXII, 279.

Ueber das Saponin und Senegin;

von *P. A. Bolley*.

Bley *) und Bussy **) haben in der Wurzel von Gypsophylla Struthium oder der sogenannten levantinischen Seifenwurzel einen eigenthümlichen Pflanzenstoff gefunden, welchen ersterer *Struthiin*, letzterer *Saponin* benannte, insofern als angenommen werden durfte, es sey derselbe die nämliche Substanz, die früher schon in der Wurzel von Saponaria officinalis gefunden worden. Bussy hat die Zusammensetzung dieses Bitterstoffs ermittelt. Das von Gehlen entdeckte *Senegin*, ein Bitterstoff der Wurzel von Polygala senega, ist von Quevenne ***) näher untersucht worden und die über dasselbe bekannte Elementaranalyse rührt von diesem Chemiker her.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Stoffe sind sich so ähnlich, daſs es schon Quevenne auffiel; das vergleichende Studium einiger Reactionen, die er mit denselben vornahm, führte ihn aber zu dem Schlusse, es seyen ganz verschiedene Körper. Zumeist stützte sich seine Folgerung auf die von Bussy gemachte Elementaranalyse des Saponins und auf die von ihm selbst ausgeführte mit dem Senegin. Nächst den daher sich ergebenden Verschiedenheiten sollte ein wesentlicher Unterschied in dem Verhalten beider Substanzen gegen concentrirte Salzsäure gefunden werden.

Nach Bussy enthält das Saponin 51,0 pC. Kohlenstoff, das Senegin nach Quevenne 55,704 Kohlenstoff.

---

*) Trommsdorff's N. Journal XXIV, 1. 95.

**) Ann. de chim. et phys. LI, 300; auch Berz. Jahresber. XIII, 316.

***) Berzel. Jahresber. XVII u. XVIII.

Nach Bussy enthält das Saponin 7,4 pC. Wasserstoff, das Senegin nach Quevenne 7,529 Wasserstoff.

Ich habe das Senegin nach Quevenne's Vorschrift aus dem officinellen Extractum Senegae, durch Fällen mit Bleizucker, Filtriren, Auswaschen, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Abdampfen, Aufnehmen in heifsem Alkohol, Verdunsten, Schütteln mit Aether, Lösen des nicht von Aether aufgenommenen Theils in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Filtriren, Auswaschen, Vertheilen des Niederschlags in Wasser, Zerlegen durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Abdampfen, Aufnehmen in kochendem Weingeist und Erkaltenlassen, dargestellt.

Was ich erhielt, traf in dem chemischen Verhalten und den äufseren Eigenschaften mit Quevenne's Senegin wesentlich überein; nur ist mir nicht gelungen, den Körper vollkommen weifs zu erhalten. Das Pulver hatte immer einen graugelblichen Stich, ähnlich der Eichengerbsäure, und war nie ganz frei von Aschenbestandtheilen zu gewinnen. Nur durch mehrmaliges Auflösen in starkem heifsem Alkohol und Erkaltenlassen, wobei sich die gröfste Menge des Körpers ausschied, brachte ich den Aschengehalt bis auf 1 pC. herab.

Bussy's Saponin wurde auf die von ihm angegebene sehr einfache Art durch Auskochen der (zweckmäfsig entschälten) zerkleinerten Seifenwurzel mit 85procentigem Weingeist und heifses Filtriren und Erkalten, wobei sich das Saponin ausschied, dargestellt. Die erhaltene Substanz war ganz weifs, aber ebenfalls nicht völlig aschenfrei, doch betrug das Unverbrennliche darin weniger als in der aus dem Senegaextract gewonnenen Masse.

Den beiden Stoffen kamen die überall von ihnen angeführten Eigenschaften zu : geringe Löslichkeit in kaltem, gröfsere in heifsem Wasser, Schäumen der Lösung, Löslichkeit in Weingeist, die gröfser ist in wässerigem, als in

wasserfreiem, und gröfser in heifsem, als in kaltem, Unlöslichkeit in Aether, Mangel jeder selbstständigen Form. Geschmack anfangs schwach süfslich, später schwach kratzend, bitterlich. Die Pulver zum Niefsen reizend.

Ich erhielt beim Verbrennen der aus Senega erhaltenen Substanz :

	I.	II.	III.	
von	0,313	0,276	0,322	Grm. bei 100° getrocknet
	0,607	0,537	0,626	Grm. Kohlensäure,
	—	0,152	0,180	Grm. Wasser

und von dem aus der Seifenwurzel erhaltenen Pulver :

	IV.	V.	
aus	0,329	0,313	Grm.
	0,588	0,557	Grm. Kohlensäure,
	0,204	0,190	Grm. Wasser.

Diefs beträgt für Senegin :

	Aeq.		berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Kohlenstoff	36	216	54,00	52,83	53,04	53,01
Wasserstoff	24	24	6,00	—	6,05	6,15
Sauerstoff	20	160	40,00			
		400	100,00			

und für Saponin :

	Aeq.		berechnet	gefunden IV	und V.
Kohlenstoff	36	216	49,54	48,64	48,52
Wasserstoff	28	28	6,42	6,82	6,67
Sauerstoff	24	192	44,04		
		436	100,00.		

Hiernach läge ein Unterschied der Zusammensetzung dieser Stoffe in ihrem Wassergehalt.

Die Formel $C_{35}H_{24}O_{20}$ fordert 53,29 pC. Kohlenstoff und 6,09 pC. Wasserstoff,

und die : $C_{35}H_{28}O_{24}$ fordert 48,83 pC. Kohlenstoff und 6,51 pC. Wasserstoff.

Sie wären also die, auf den ersten Blick der Analyse näherkommenden. Wenn aber 1 pC. Unverbrennliches angenommen wird, was bei der aus Senega gewonnenen Substanz reichlich geschehen darf (0,622 Grm. gaben 0,007 Asche), während bei der aus Seifenwurzel dargestellten nur wenig dazu fehlt, und man diefs in die Rechnung einführt, so erhöht sich das Mittel der Analysen I, II und III auf 53,6 pC. Kohlenstoff, was den, den letztgenannten Formeln entsprechenden Gehalt um 0,3 pC. überschreitet. Die Annahme von 36 Aeq. Kohlenstoff mag daher besser gerechtfertigt erscheinen.

Schliefsen sich auch die gegebenen Formeln mit hinlänglicher Genauigkeit an die Ergebnisse der Analyse an, und könnten sie als geeignet erscheinen, die Widersprüche wegzuräumen, die bisher nöthigten, die Substanzen von den mehrerwähnten beiderlei Abstammungen für ganz verschiedenartige Dinge zu halten, so möchte ich dennoch nicht zu grofses Gewicht auf dieselben legen, weil es allzuschwer hält, diese unkrystallinischen, gegen Lösungs- und Fällungsmittel mit einer Menge anderer Substanzen sich gleichverhaltenden Körper absolut rein darzustellen, und weil, wie gesagt und wie unten noch zu erwähnen ist, ich selbst nicht mit ganz reiner Substanz zu thun hatte.

Von anderer Seite aber ist mir, wie ich glaube, gelungen, zu zeigen, dafs die bittern Principien der beiden Wurzeln eines und dasselbe sind, oder doch keine gröfseren Unterschiede zeigen, als die, welche in obigen Analysen ihren Ausdruck finden.

Fremy *) erzeugte durch Einwirkung von Alkalien oder verdünnten Säuren auf Bussy's Saponin eine neue Säure, die er (weil sie auch aus einer in den Rofskastanien vor-

*) Schweigger-Seidel u. Erdmann's Journ. I, 414.

kommenden bitteren Substanz darstellbar seyn soll) *Aesculinsäure* nannte.

Dieselbe ist nach ihm eine weifse unkrystallinische, in kaltem Wasser und Aether beinahe unlösliche, in heifsem Wasser und Weingeist aber lösliche, starkes Schäumen veranlassende Substanz, für welche er die Zusammensetzung fand :

C	57,260
H	8,352
O	34,388.

Ich erwärmte eine klare wässerige Lösung des Bitterstoffs der Senega mit verdünnter Schwefelsäure; nach einiger Zeit trübte sie sich stark durch Ausscheidung weifslicher Flocken; durch Filtriren und Auswaschen, was wegen der gallertigen Beschaffenheit des festen Körpers mühevoll ist, wurde ein nach dem Trocknen alle Eigenschaften der Aesculinsäure zeigendes Pulver erhalten. Ich stellte das nämliche auch aus Senegaabkochung ohne vorheriges Abscheiden des Senegin dar, und bereitete endlich dieselbe Substanz aus dem Saponin, das nach Bussy's Vorschrift gewonnen war.

Die Analysen ergaben :

	I. aus Senega	II und	III. aus Seifenwurzel	
aus	0,257	0,2145	0,340	Grm.
Kohlensäure	0,557	0,476	0,744	Grm.
Wasser	0,180	0,150	0,232	Grm.

Diefs beträgt :

	Aeq.		berechnet	I.	II.	III.
Kohlenstoff	24	144	59,91	59,20	60,33	59,72
Wasserstoff	18	18	7,43	7,70	7,69	7,50
Sauerstoff	10	80	33,46	33,10	31,98	32,78
		242.				

Es darf, gestützt auf diese Analysen, mit Bestimmtheit angenommen werden, dafs das eigenthümliche Princip der Senega und der levantinischen Seifenwurzel eines und dasselbe ist, und trotz den Abweichungen, welche diese Analysen von jener Fremy's zeigen, ist es doch im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs auch seine Aesculinsäure nichts anderes ist, als das Zerlegungsproduct, das sich durch Einwirkung verdünnter Säuren sowohl auf Saponin als das sogenannte Senegin ergiebt. Auch Quevenne's acide polygalique modifié, aus seinem Senegin durch Einwirkung von Salzsäure erhalten, gehört dahin.

Wie zu erwarten war, wurde durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren zugleich Zucker, oder doch ein süfsschmeckender, die bekannte Reaction auf alkalische Kupferoxydlösung zeigender Körper — ein Kohlehydrat erhalten.

Es dürfte am passendsten das Spaltungsproduct des Saponins (und Senegins) nach Analogie des Saligenins *Sapogenin* zu nennen seyn.

Eine Abweichung von den bekannten Spaltungen der Bitterstoffe in Zucker und ein neues Product, wie das Salizin und Phlorizin, ergiebt sich aber bei der Zerlegung des Saponins. Im Saligenin und Phloretin bleibt die Summe der überschüssigen Wasserstoffäquivalente über der Anzahl der Sauerstoffäquivalente die nämliche, wie im Salizin und Phlorizin (26 : 18 : 14 und 14 : 8 : 4 bei der einen und 42 : 24 : 20 und 30 : 14 : 10 bei der andern Substanz). Hier aber beträgt die Mehranzahl der Wasserstoffäquivalente über den Sauerstoffäquivalenten bei Saponin 4, bei Sapogenin 8. Eine Spaltung nach gleicher Anzahl von Aequivalenten von Sapogenin und Kohlehydrat läfst sich daher aus den Analysen nicht ableiten.

Für jetzt bleibt nichts übrig, als den Widerspruch, welchen der zu hohe Wasserstoffgehalt des Sapogenins veranlafst, dadurch zu beseitigen, dafs man annimmt, es zerfallen 2 Aequivalente Saponin unter Wasseraufnahme in 4 Aequivalente Zucker und 1 Aequivalent Sapogenin :

4 Zucker	$C_{48}H_{40}O_{40}$
1 Sapogenin	$C_{24}H_{18}O_{10}$

$$C_{72}H_{58}O_{50} = 2\,(C_{36}H_{24}O_{20}) + 10\,HO.$$

Ich habe mich bemüht, die Menge des Kohlehydrats zu bestimmen, welche bei dieser Zerlegung ausgeschieden wird; die erhaltenen Ergebnisse waren aber viel zu schwankend, als dafs daraus etwas diese Verhältnisse Aufklärendes zu entnehmen wäre.

Das auf angegebene Art aus der Seifenwurzel dargestellte Saponin giebt für sich schon mit alkalischer Kupferlösung gekocht eine geringe, aber deutliche Abscheidung von Kupferoxydul; das Präparat aus der Senega (wohl seiner Darstellung gemäfs) zeigt diese Reaction nur sehr undeutlich. Bei Fortsetzung dieser Untersuchung werde ich bemüht seyn, die Natur des Spaltungsproducts näher zu ergründen; habe ich auch in den bisherigen Beobachtungen keinen Anlafs zur Annahme, es sey der Sapogenin genannte Körper ein secundäres Product und neben Zucker und diesem werde ein dritter Körper gebildet, so scheint mir doch dieses Sapogenin bei fortgesetzter Einwirkung der Säure unter Erwärmung nicht ganz unveränderlich zu seyn; denn zuweilen erhält man es als leicht sich absetzende undurchsichtige Flocken, zuweilen aber als pectinartige, durchscheinende, gallertige Masse. Auch im Verhältnifs des Auswaschens der Säure scheint es mehr und mehr gallertige Beschaffenheit anzunehmen.

Quevenne giebt an, das Senegin werde durch vierundzwanzigstündige Einwirkung starker Salzsäure in eine gallertige, mit Wasser auswaschbare Masse verwandelt, das Saponin liefere kein ähnliches Product.

Nach meinen Wahrnehmungen verhält sich das Saponin ganz ebenso. — Quevenne hält ferner die Reactionen einer weingeistigen Lösung seiner modificirten Polygalasäure auf Metallsalze für characteristisch und unterscheidend vom Saponin; die Fällungen aber, welche das Sapogenin aus der Seifenwurzel und aus der Senega hervorbringen, sind durchaus nicht von einander zu unterscheiden. Es werden gefällt: Bleiessig, Bleizucker wenig, Barytsalze, Eisenoxydsalze, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze.

Vielleicht ist das noch einiger Beachtung werth, ob, da Senega ein Heilmittel ist und jetzt sehr hoch im Preise steht, nicht die Seifenwurzel im Stande wäre, die gleichen Wirkungen hervorzubringen. Liegt die Wirksamkeit dieser Wurzel in dem Bitterstoff, so ist sehr wahrscheinlich, dafs dieselbe auch dem Spaltungsproduct zukomme; dasselbe hat wenigstens intensiv bitter kratzenden, sehr lang anhaltenden Geschmack. Die Seifenwurzel giebt an diesem Stoffe viel gröfsere Ausbeute als die Senegawurzel, und mit geringerer Mühe das reinere Product.

Untersuchung über einige methylirte organische Basen;

von *Carl Stahlschmidt* aus Plettenberg.

Die vortrefflichen Untersuchungen von A. W. Hofmann haben dargethan, dafs eine grofse Reihe von organischen Basen auf künstlichem Wege erhalten werden können. Indem Hofmann die Jodverbindungen verschiedener Alkoholradicale, wie Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl, auf Ammoniak einwirken liefs, gelang es demselben, 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff

durch ein und dasselbe oder durch verschiedene organische Radicale zu ersetzen. A. von Planta und A. Kekulé, welche Nicotin und Coniin derselben Behandlung unterwarfen, haben gezeigt, dafs sich auch diese flüchtigen organischen Basen wie das Ammoniak verhalten. Es ist ihnen gelungen, in beiden Basen, durch Behandlung mit Jodäthyl, Wasserstoff durch das Aethylradical zu ersetzen. Endlich hat H. How*) gezeigt, dafs auch in einigen nicht flüchtigen Pflanzenbasen, wie im Morphin und Codeïn, ein Wasserstoffäquivalent durch ein Alkoholradical ersetzt werden könne.

Eine Untersuchung, welche ich in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Will zu Giefsen mit Cinchonin, Chinidin, Chinin und Nicotin angestellt habe, hat erwiesen, dafs sich diese Basen in dieser Hinsicht den oben genannten ähnlich verhalten. Die von mir angestellten Versuche haben gezeigt, dafs, durch Behandlung der vier erwähnten Basen mit Jodmethyl, in denselben Wasserstoff durch das Methylradical vertreten werden kann.

Bei dem Nicotin ist es mir auch gelungen, 1 Aequivalent Wasserstoff durch Amyl zu ersetzen.

In Folgendem finden sich die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Jodwasserstoffsaures Methylcinchonin. — Wird gepulvertes Cinchonin mit Jodmethyl zusammengebracht, so tritt starke Erwärmung ein und es bleibt ein Salz zurück, welches sich in kochendem Wasser leicht auflöst und beim Erkalten der Lösung in schönen nadelförmigen Krystallen erhalten wird. Dieses Salz ist jodwasserstoffsaures Methylcinchonin.

0,7375 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,398 Grm. Jodsilber.

---

*) Chem. Soc. Quart. J. VI, 125; diese Annalen LXXXVIII, 336.

0,542 Grm. gaben 0,2950 Grm. Jodsilber.

0,3580 Grm. Salz gaben 0,7232 Grm. CO_2 und 0,1901 Grm. HO.

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{40}	240	55,03	55,08	—
H_{25}	25	5,73	5,89	—
N_2	28	—	—	—
O_2	16	—	—	—
J	127,1	29,145	29,16	29,22.

Die Formel des jodwasserstoffsauren Methylcinchonins ist hiernach :

$$C_{40}H_{24}N_2O_2 + JH = \left.\begin{matrix}C_{38}H_{21}\\C_2\ H_3\end{matrix}\right\}N_2O_2 + JH,$$

woraus die Zusammensetzung des Cinchonins zu $C_{38}H_{22}N_2O_2$ hervorgeht.

Bei Zusammenbringen des jodwasserstoffsauren Methylcinchonins mit Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre und Erhitzen auf 100° blieb die Zusammensetzung des Salzes unverändert.

Durch Ammoniak, Kali oder Natron wird aus dem jodwasserstoffsauren Methylcinchonin die Basis nicht abgeschieden. Bringt man aber zu der Lösung desselben frisch gefälltes Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und die freie Basis, welche so in wässeriger Lösung erhalten wird. Durch langsames Verdunstenlassen, oder auch durch rasches Abdampfen der Lösung bei 100°, färbt sie sich dunkel, und es bleibt zuletzt eine braune krystallinische Masse zurück, welche beim Lösen in Wasser braune ölartige Tropfen ausscheidet. Die Lösung der Basis fällt die Metalloxyde von der Formel R_2O_3.

Durch Sättigen der Base mit den verschiedenen Säuren werden die betreffenden Salze erhalten. Diese sind alle leicht im Wasser und Alkohol löslich und können nur schwierig krystallisirt erhalten werden.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilber-, Gold- oder Platinchlorid, so erhält man Niederschläge von den verschiedenen Doppelsalzen.

0,3175 Grm. des bei 110° getrockneten Platindoppelsalzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0848 Grm. Platin.

0,2637 Grm. gaben 0,0706 Grm. Platin.

100 Theilen Salz entsprechen im ersten Falle 26,70, im zweiten 26,77 pC. Platin.

Die Formel :

$$C_{40}H_{24}N_2O_2 + 2\ ClH + 2\ PtCl_2 + 2\ HO$$

verlangt 26,73 pC. Platin.

Jodwasserstoffsaures Methylchinidin. — Das Chinidin verhält sich gerade wie Cinchonin. Mit Jodmethyl zusammengebracht erhält man ebenfalls das jodwasserstoffsaure Salz der substituirten Methylbasis, welches durch Lösen in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der Lösung in weifsen glänzenden Nadeln erhalten wird.

0,4214 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2326 Grm. Jodsilber.

0,2385 Grm. gaben 0,1272 Grm. HO und 0,4712 Grm. CO_2.

		berechnet	gefunden
C_{38}	228	53,76	53,87
H_{25}	25	5,89	5,92
N_2	28	—	—
O_2	16	—	—
J	127,1	29,96	29,84
	424,1.		

Hiernach ist die Formel des jodwasserstoffsauren Methylchinidins :

$$C_{38}H_{24}N_2O_2 + JH = \left.\begin{matrix}C_{36}H_{21}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2O_2 + JH.$$

Hierdurch ist ferner erwiesen, dafs die von Leers aufgestellte Formel des Chinidins $C_{36}H_{22}N_2O_2$ (diese Annalen Bd. LXXXII, S. 147) richtig ist.

Das Chinidin ist daher ebenfalls eine organische Basis, in welcher noch 1 Aequivalent Wasserstoff durch ein organisches Radical vertreten werden kann.

Durch Ammoniak entsteht in der Lösung des jodwasserstoffsauren Methylchinidins eine milchige Trübung, die aber auf Zusatz von mehr Ammoniak wieder verschwindet; dabei wird die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Durch Silberoxyd wird die Basis abgeschieden; die wässerige Lösung derselben zeigt ein analoges Verhalten, wie diejenige des Methylcinchonins.

Ein Versuch, den ich mit Chinin anstellte, überzeugte mich, dafs sich auch diese Basis gegen Jodmethyl wie die beiden vorhergehenden verhält. Das jodwasserstoffsaure Salz der substituirten Basis, welches sich auch sehr leicht in kochendem Wasser löst und beim Erkalten krystallisirt erhalten wird, habe ich bis jetzt nicht näher untersucht.

Darstellung des Methyl- und Amylnicotins. — Das hierbei angewandte Nicotin wurde aus der sogenannten Tabakbeize in der Weise dargestellt, dafs die braune Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, zum Syrup abgedampft und dann mit einem geringen Ueberschufs von Kalilauge versetzt wurde. Das dadurch freigewordene Nicotin wurde durch Aether entzogen, die ätherische Lösung mit Oxalsäure versetzt und der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Nicotin wiederum durch Kalilauge zersetzt. Durch abermaliges Behandeln mit Aether blieb nach dem Abdestilliren desselben das Nicotin als eine dunkel gefärbte Flüssigkeit zurück, welche beim Erhitzen auf 243° reines Nicotin als eine wasserhelle Flüssigkeit übergehen liefs.

Fügt man zu Nicotin einen Ueberschufs von Jodmethyl, so trübt sich die Mischung nach kurzer Zeit und scheidet dann eine braune ölartige, sich auf dem Boden des Gefäfses ansammelnde Flüssigkeit ab. Die Einwirkung ist so kräftig, dafs sich das Ganze stark erwärmt und das überschüssige

Jodmethyl in lebhaftes Sieden geräth. Nach dem Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer krystallinischen etwas dunkel gefärbten Masse, welche durch Waschen mit Alkohol rein und durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen glänzenden Krystallen erhalten wird.

Hat man nicht genug Jodmethyl zugefügt, so bleibt die Flüssigkeit syrupartig und färbt sich beim Erhitzen dunkler. Durch Zusatz von Jodmethyl erstarrt sie dann aber leicht.

Die auf oben beschriebene Weise rein erhaltenen Krystalle sind :

Jodwasserstoffsaures Methylnicotin. — Dasselbe ist sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether löslich.

0,2605 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung 0,1081 Grm. HO und 0,314 Grm. CO_2.

1,091 Grm. Salz gaben 1,149 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen sind daher enthalten :

		berechnet	gefunden
C_{12}	72	32,28	32,86
H_{10}	10	4,48	4,60
N	14	6,27	—
J	127,1	56,97	56,92
	223,1.		

Aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich die Formel des jodwasserstoffsauren Methylnicotins zu :

$$C_{12}H_{10}NJ = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{6} \\ C_{2}\ H_{3} \end{matrix}\right\} N,\ JH.$$

Methylnicotin. — Behandelt man eine concentrirte Lösung des jodwasserstoffsauren Methylnicotins mit frischgefälltem Silberoxyd, so erhält man Jodsilber und die Basis im freien Zustande. Letztere wird von dem Jodsilber abfiltrirt und so in wässeriger Lösung erhalten. Dampft man die Lösung der Base bei 100° ab, oder läfst man dieselbe über Schwefelsäure langsam verdunsten, so färbt sie sich dunkel und es bleibt ein zäher Rückstand ohne Spuren von Krystallisation.

Die Lösung der Base besitzt einen bitteren Geschmack, gar keinen Geruch und wirkt auf die Epidermis wie Kalilauge. Sie reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Aus Kupfersalzen fällt sie das Kupferoxyd, aus Eisensalzen das Eisenoxyd; frisch gefälltes Thonerdehydrat wird von ihr mit Leichtigkeit aufgelöst.

Salze des Methylnicotins. — Die Salze des Methylnicotins sind alle leicht in Wasser löslich; sie werden durch Neutralisiren der Base mit den betreffenden Säuren erhalten. Das Salz der Oxalsäure, der Weinsäure, der Essigsäure und der Flufssäure konnten weder durch rasches Abdampfen bei 100°, noch durch langsames Verdunsten krystallisirt erhalten werden. Das salpetersaure, salzsaure, schwefelsaure und schwefelblausaure Salz hingegen krystallisiren, obgleich sehr schwierig. Ersteres zerfliefst sehr leicht an der Luft, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verpufft dann schwach, unter Zurücklassung einer äufserst porösen und schwammigen Kohle.

Methylnicotin-Goldchlorid. — Versetzt man das salzsaure Salz der Base mit Goldchlorid, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslich ist.

0,5140 Grm. dieses bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,2325 Grm. Gold.

In 100 Theilen sind daher enthalten :

	berechnet	gefunden
C_{12}	—	—
H_{10}	—	—
N	—	—
Cl_4	—	—
Au	45,28	45,23.

Die Formel des Doppelsalzes ist hiernach :

$$C_{12}H_{10}NCl + AuCl_3.$$

Methylnicotin-Platinchlorid. — Durch Vermischen des salzsauren Methylnicotins mit Platinchlorid entsteht ein Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser löst und sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver ausscheidet. In kaltem Wasser ist derselbe etwas löslich, hingegen unlöslich in Alkohol.

0,3145 Grm. des Salzes gaben bei der Verbrennung 0,0975 Grm. Wasser und 0,2750 Grm. Kohlensäure.

0,557 Grm. Salz hinterliefsen nach dem Glühen 0,184 Grm. Platin.

	berechnet	gefunden
C_{12}	23,9	23,85
H_{10}	3,32	3,44
N	—	—
Cl_3	—	—
Pt	32,77	33,03.

Hiernach ist die Formel des Platindoppelsalzes :

$$C_{12}H_{10}NCl + PtCl_2.$$

Methylnicotin-Quecksilberchlorid. — Durch Zusammenbringen von Quecksilberchlorid mit der wässerigen Lösung der salzsauren Basis entsteht ein Niederschlag, der, aus heifsem Wasser krystallisirt, eine zu Warzen gruppirte Krystallmasse bildet.

0,8252 Grm. Salz gaben 0,4908 Grm. Quecksilber; 100 Theile Salz enthalten somit 59,47 Grm. Quecksilber.

Der Formel $C_{12}H_{10}NCl + 4\ HgCl$ entsprechen 59,39 Quecksilber, woraus die Zusammensetzung des Salzes hervorgeht.

Methylnicotin-Palladiumchlorür. — Die Lösung der salzsauren Basis giebt mit Palladiumchlorür keinen Niederschlag. Wird aber die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, so bleibt eine zähe, syrupartige Masse zurück, die aus Alkohol

krystallisirt deutliche Krystalle hinterläfst. Das salzsaure Methylnicotin zeigt daher gegen Palladiumchlorür ein analoges Verhalten, wie das von Planta und Kekulé beschriebene Aethylnicotinchlorid.

Durch weiteres Behandeln des jodwasserstoffsauren Methylnicotins mit Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° bleibt dieses unverändert.

Amylnicotin. — Erhitzt man eine Mischung von Jodamyl und Nicotin in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Tage lang im Wasserbade, so erhält man eine braune syrupartige Flüssigkeit, die weder nach dem Erkalten, noch bei längerem Stehen an der Luft fest wird. Eben so wenig erhält man durch Lösen derselben in Wasser oder Weingeist und Verdunsten der Lösungen einen krystallisirbaren Körper.

Wird die braune Materie mit Wasser behandelt, so scheidet sich das überschüssige Jodamyl aus und das gebildete jodwasserstoffsaure Amylnicotin wird von dem Wasser aufgelöst. Wird zu dieser Lösung frisch gefälltes Silberoxyd gesetzt, so erhält man Jodsilber und die freie Basis in wässeriger Lösung.

Diese letztere ist fast farblos und verhält sich gerade wie diejenige des Methylnicotins; sie fällt auch aus Eisen- und Kupfersalzen das Eisen- und Kupferoxyd und löst Thonerdehydrat mit Leichtigkeit auf.

Die Salze des Amylnicotins scheinen sämmtlich nicht zu krystallisiren; wenigstens ist es mir nicht gelungen, durch Sättigen der Base mit den verschiedenen Säuren und durch langsames Verdunsten der Lösungen auch nur ein Salz in fester Form zu erhalten.

Amylnicotin-Platinchlorid. — Setzt man zu der Lösung des salzsauren Amylnicotins Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber flockiger Niederschlag von dem Doppelsalze.

0,2885 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0815 Grm. Platin; 100 Theile Salz enthalten hiernach 28,25 Theile Platin. Der Formel :

$$C_{20}H_{18}NCl + PtCl_2$$

entsprechen 27,63 pC. Platin, wodurch die Formel des Doppelsalzes festgestellt und die Existenz der Amylbasis erwiesen ist.

Nach v. Planta's und Kekulé's, sowie nach dieser Untersuchung, ist daher das Nicotin ein Ammoniak, worin zwei Aequivalente Wasserstoff durch $C_{10}H_6$ vertreten sind, das andere Aequivalent Wasserstoff hingegen noch als solches darin enthalten ist, welches dann vermittelst geeigneter Behandlung durch ein organisches Radical C_2H_3, C_4H_5 oder $C_{10}H_{11}$ vertreten werden kann.

Die Formel des Nicotins ist hiernach $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H\end{matrix}\right\}N$; diejenige des Methylnicotins $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ und die des Amylnicotins $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$. Das jodwasserstoffsaure Methylnicotin besitzt dann die Formel :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N, JH \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N, J.$$

Um über die innere Constitution der Atomengruppe $C_{10}H_6$ Aufschlufs zu erhalten, behandelte ich das Nicotin mit verschiedenen Agentien, ohne aber befriedigende Resultate erhalten zu haben. Durch Ueberleiten von Chlor oder Cyangas erhielt ich in beiden Fällen eine dunkelbraune feste Materie, die sich in Alkohol leicht löste. Beim Verdunsten der Lösung blieb sie im unveränderten Zustande und ohne Spuren von einem krystallinischen Körper abgesetzt zu haben zurück. Erhitzte ich Nicotin mit einem geringen Ueberschufs von Salpetersäure oder mit saurem chromsaurem Kali in

Schwefelsäure, so entwickelte sich ein erstickender Dampf und es blieb eine braune Flüssigkeit zurück, aus der es mir nicht gelungen ist, einen bestimmbaren Körper abzuscheiden. Durch concentrirte Schwefelsäure wurde das Nicotin gänzlich zersetzt, unter Zurücklassung einer schwarzen dickflüssigen Masse.

Vorläufige Notiz über die Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien Verbindungen;

von *E. H. von Baumhauer.*

Die organische Elementaranalyse, welcher die organische Chemie fast ihre ganze Entwickelung zu danken hat, ist allmälig durch die Bemühungen der Chemiker zu einem solchen Grad von Genauigkeit gebracht worden, dafs hinsichtlich der Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts der organischen Verbindungen fast Nichts zu wünschen übrig bleibt. Der Sauerstoff jedoch, welcher in den meisten organischen Verbindungen sich vorfindet, ist bis jetzt noch nicht auf directem Weg nach Gewicht oder Volum bestimmt worden. Was nicht den drei andern genannten Elementen und manchmal einigen anderen Elementen, die meistens als nicht für die organischen Verbindungen wesentlich betrachtet werden, zugeschrieben wird, wird dem Sauerstoff zugerechnet. Nicht allein häufen sich die Fehler, welche man in der Bestimmung der anderen Elemente begeht, in dem Resultat für den Sauerstoff an, sondern man hat auch, da für die organische Elementaranalyse keine Controle gegeben ist, die Anwesenheit von Elementen in organischen Verbindungen manchmal ganz übersehen; ich

brauche nur an das Taurin zu erinnern, in welchem Jahre lang die Anwesenheit von 25,6 pC. Schwefel übersehen wurde.

Die directe Bestimmung des Sauerstoffgehalts hat mich seit Jahren beschäftigt, und obgleich ich von Anfang an das Princip, nach welchem ich jetzt den Sauerstoff bestimme, aufgefunden hatte, haben mich doch stets andere Arbeiten von der Anwendung desselben abgehalten. In den letzten Monaten habe ich meine freie Zeit auf diesen Gegenstand verwendet, und obgleich sich bei der practischen Ausführung sehr viele Schwierigkeiten ergaben, ist es mir doch, unter der Mitwirkung meines geschickten Assistenten Herrn van Moorsel, gelungen, wenigstens in den stickstofffreien Verbindungen den Sauerstoffgehalt mit derselben Genauigkeit, wie den Kohlenstoff- oder Wasserstoffgehalt zu bestimmen.

Das Princip, auf welchem mein Verfahren beruht, ist folgendes. In allen organischen Verbindungen ist weniger Sauerstoff enthalten, als zur Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure und des Wasserstoffs zu Wasser nothwendig ist. Bei dem Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd wird letzterem Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure und Wasser entzogen. Wird die dem Kupferoxyd entzogene Menge Sauerstoff von dem in der Kohlensäure und dem Wasser enthaltenen abgezogen, so erhält man als Rest den Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz. Den von dem Kupferoxyd abgegebenen Sauerstoff bestimme ich in folgender Weise. Die zu untersuchende organische Substanz wird wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt (was ich, wie bei allen organischen Analysen, mit Gas an der Stelle von Holzkohlen ausführe). Die Kohlensäure und das Wasser werden auch wie gewöhnlich aufgefangen. Die zwei Enden des Apparats stehen mit genau getheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine hinter der Verbrennungsröhre befindliche mit Sauerstoffgas gefüllt ist.

Nach geschehener Verbrennung wird dieser Sauerstoff über das glühende Kupferoxyd und das reducirte Kupfer geleitet. Ist der Apparat vollkommen abgekühlt, so wird, wie diefs auch vor der Anstellung der Analyse geschah, der Gasgehalt in den zwei getheilten Röhren abgelesen und dann erst das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers bestimmt. Nach Anbringung der Correctionen für den Barometer- und Thermometerstand wird das Volum des Gases, welches nach der Verbrennung in den beiden Röhren enthalten ist, von dem vor der Verbrennung darin enthaltenen abgezogen; die Differenz ist die Menge Sauerstoff, die durch das reducirte Kupferoxyd wieder aufgenommen wurde.

Als Beleg für die Genauigkeit dieser Methode mögen folgende Angaben dienen. 0,9895 Grm. Oxalsäure gaben 0,969 Kohlensäure und 0,203 Wasser. Das corrigirte Gasvolum des gesammten Apparats war vor der Verbrennung 485,90 Cubikcentimeter, und nach der Verbrennung 360,33. Berechnen wir hieraus die procentische Zusammensetzung der Oxalsäure, so finden wir

Kohlenstoff	26,71
Wasserstoff	2,28
Sauerstoff	71,32
	100,31,

während die theoretischen Zahlen sind

Kohlenstoff	12	26,66
Wasserstoff	1	2,23
Sauerstoff	32	71,11
	45	100,00.

0,9585 oxalsaures Bleioxyd gaben 0,2865 Kohlensäure; das corrigirte Gasvolum war vor der Verbrennung 462,29 und nach derselben 426,29 Cubikcentimeter, woraus sich die procentischen Werthe berechnen :

Kohlenstoff 8,15
Sauerstoff 16,30,

während die theoretischen Zahlen sind

Kohlenstoff 8,13
Sauerstoff 16,26.

Bei den stickstoffhaltigen Substanzen hoffe ich den Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt in Einem Versuch und mit einer und derselben Menge Substanz in derselben Weise, wie ich sie eben beschrieb, zu bestimmen, mit dem Unterschied, dafs vor der Verbrennung der ganze Apparat mit Sauerstoff gefüllt und zuletzt aller frei gewordene Stickstoff durch Sauerstoff aus dem Verbrennungsrohre in die getheilte Röhre getrieben wird, in welcher er sich nach Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali bestimmen läfst.

Ueber das Panaquilon, einen neuen Pflanzenstoff; von *S. Garrigues* aus Philadelphia *).

Der Ginseng, die Wurzel von einer Panax-Art, ist bekanntlich in China ein sehr geschätztes Arzneimittel. Seit 1703 kennt man durch Sarrasin ihr Vorkommen auch in den Wäldern von Canada, wo sie unter dem Namen Osteeraagweh bekannt ist. Dieser amerikanische Ginseng ist die Wurzel

*) Aus dessen Dissertation : Chemical investigations on radix Ginseng, oleum chenopodii anthelmintici and ol. menthae viridis. Göttingen 1854.

von Panax quinquefolius. Sie ist federkiel- bis fingerdick, nur wenige Zoll lang, bräunlich gelb, meist feingeringelt, inwendig gelblichweifs, schwammig. Frisch riecht sie gewürzhaft, trocken nur schwach; im Geschmack hat sie Aehnlichkeit mit der Süfsholzwurzel, jedoch mit einem unangenehmen bitterlichen Nachgeschmack. Sie ist chemisch zuerst von Rafinesque untersucht worden, der darin, aufser gewöhnlichen Bestandtheilen, einen campherähnlichen Körper, dem er den Namen Panacin gab, gefunden zu haben angiebt. In Betracht der Unsicherheit seiner Angaben habe ich, im Laboratorium zu Göttingen, eine neue Untersuchung dieser Wurzel vorgenommen, und es ist mir geglückt, einen eigenthümlichen Stoff darin zu entdecken, welcher hauptsächlich den Geschmack und vielleicht auch die medicinische Wirksamkeit dieser Wurzel bedingt. Ich schlage für diesen Stoff den Namen *Panaquilon* vor.

Eine kalte Infusion von dieser Wurzel, im Verdrängungsapparat bereitet, hat eine hellbraune Farbe und süfslichen Geschmack. Sie reagirt sauer. Beim Erhitzen scheidet sich daraus eine bedeutende Coagulation von Albumin ab. Wird sie dann filtrirt und durch Eindampfen bedeutend concentrirt, so fällen Säuren nach dem Erkalten nichts daraus, zum Beweis, dafs sie kein Glycyrrhicin enthält, das auf den Grund des süfslichen Geschmacks anfangs in dieser Wurzel vermuthet wurde. Um das Panaquilon daraus abzuscheiden, vermischte ich, nach dem Vorschlag des Prof. Wöhler, die syrupdicke Infusion mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron. Hierdurch entsteht ein dicker, klebender brauner Niederschlag, der mit derselben Salzlösung möglichst ausgewaschen und alsdann mit absolutem Alkohol behandelt wird, welcher das Panaquilon, mit Zurücklassung des Salzes, auflöst. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Panaquilon wurde in Wasser gelöst, mit guter

Thierkohle behandelt, die Lösung wieder eingedampft und die Masse nochmals in absolutem Alkohol aufgelöst.

Das so dargestellte Panaquilon ist ein amorphes gelbes Pulver, welches durch Thierkohle nicht zu entfärben war. Es ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich, in Aether unlöslich. Es hat einen dem Glycyrrhicin ähnlichen, aber dabei bitterlichen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Es verbrennt ohne Rückstand. Seine Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Quecksilber- oder Platinchlorid gefällt, aber mit Gerbsäure giebt sie einen Niederschlag. Durch Alkalien wird sie braun gefärbt. Mit Kalihydrat erhitzt, giebt das Panaquilon kein Ammoniak.

Drei Analysen, mit der bei 100° getrockneten Substanz und mit Hülfe von Sauerstoffgas ausgeführt, gaben :

C	45,43	45,97	45,91
H	8,20	8,05	8,05
O	46,37	45,98	46,04.

Die wahrscheinlichste Formel, die sich hieraus, in Uebereinstimmung mit dem unten anzugebenden Verhalten, ableiten läfst, ist $C^{24}H^{25}O^{18}$, welche in Procenten giebt :

C	46,00
H	7,98
O	46,02.

Sehr characteristisch ist das Verhalten des Panaquilons zu starken Säuren; es wird dadurch, unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser, in einen weifsen, in Wasser unlöslichen Körper verwandelt, für den ich den Namen *Panacon* vorschlage.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Panaquilon mit schön purpurrother Farbe aufgelöst. Giefst man diese Lösung in Wasser, so entsteht ein weifser Niederschlag

von Panacon. Durch einen besonderen Versuch überzeugte ich mich, dafs diese Verwandlung nicht von einer Zuckerbildung begleitet ist. Einfacher erhält man das Panacon, wenn man eine concentrirte Lösung von Panaquilon mit Salzsäure, oder am besten mit Salpetersäure versetzt und gelinde erwärmt. Unter schwacher Kohlensäureentwickelung scheidet sich dann das Panacon als ein weifses Pulver ab, welches beim stärkeren Erhitzen unter der Flüssigkeit schmilzt.

Das Panacon bildet ein weifses, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinendes Pulver. Es ist geschmacklos und in Wasser und Aether unlöslich. Von Alkohol wird es gelöst. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit Purpurfarbe löslich; durch Wasser wird es daraus wieder weifs gefällt. Mit heifser concentrirter Salpetersäure giebt es Oxalsäure. Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Es ist sehr leicht schmelzbar und verbrennt, ohne Rückstand, mit Flamme.

Zwei Analysen gaben folgende Zusammensetzung :

			Berechnet nach	
C	59,218	61,06	C^{22}	61,43
H	8,934	8,85	H^{19}	8,83
O	31,848	30,09	O^{8}	29,74.

Die berechnete Formel $C^{22}H^{19}O^{8}$ gründet sich auf die Annahme, dafs bei der Bildung des Panacons aus dem Panaquilon sich von letzterem die Elemente von 2 Atomen Kohlensäure und 6 Atomen Wasser trennen.

Ueber die Anwendung von Gas als Brennmaterial bei organischen Analysen;

von *A. W. Hofmann.*

Die ausgedehnte und stets zunehmende Benutzung des Leuchtgases als einer Wärmequelle in chemischen Laboratorien mufste natürlich zu der Idee führen, dasselbe auch als Brennmaterial bei organischen Analysen zu benutzen. Mehrere verschiedene Einrichtungen sind zu diesem Zweck vorgeschlagen worden, aber keine derselben ist in allgemeineren Gebrauch gekommen. Die sich darbietenden Schwierigkeiten bestehen zuvörderst in der Hervorbringung einer hinlänglich hohen Temperatur, sodann in der Regulirung der Hitze, wie diese gerade für die Operation nothwendig ist. Um die Analyse mittelst der Hitze auszuführen, wie sie eine gewöhnliche Flamme von mit Luft gemengtem Gas giebt, wurde es nöthig gefunden, von Liebig's einfachem Verfahren abzugehen und zu der umständlicheren Methode zu greifen, die Verbrennung durch einen Sauerstoffstrom zu beendigen; um andererseits die Einwirkung der Wärme gehörig reguliren zu können, wurde eine Vorrichtung erdacht, die auf den ersten Blick complicirt erscheinen kann, aber mit genügender Leichtigkeit und Sicherheit wirkt, wenn sie auch wohl noch der Vereinfachung fähig ist.

Im Allgemeinen ist diese Vorrichtung nur wenig von derjenigen verschieden, welche bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittelst Weingeist angewendet wird; die Einrichtung wird durch Figur 1 genügend deutlich zu ersehen seyn. *A* ist der Verbrennungsofen, welcher durch die Röhren *a b c d* mit Gas gespeist wird, die ihrerseits mit

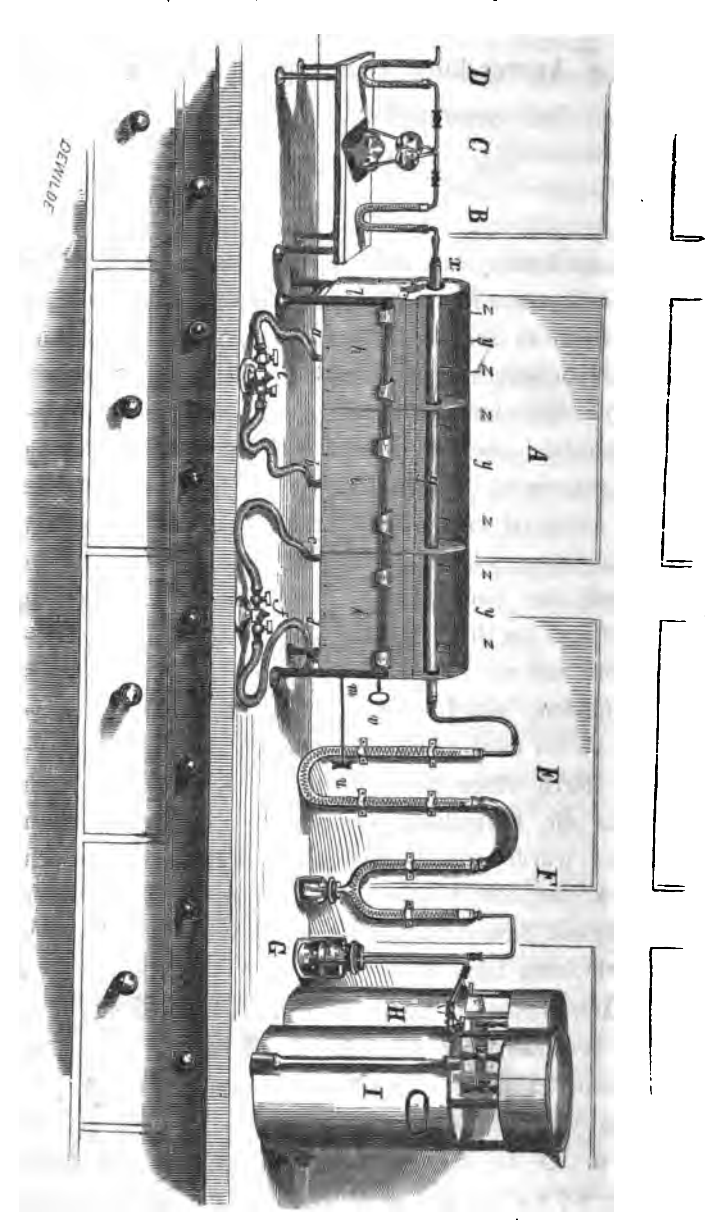
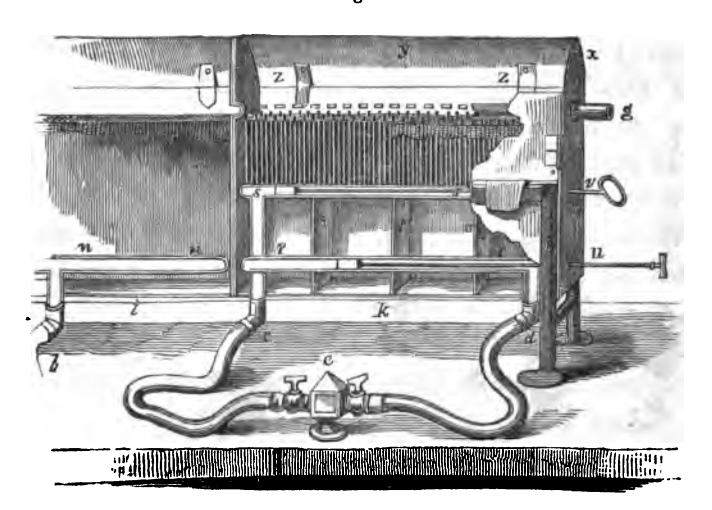


Fig. 1.

2 Paaren von Hähnen, *e* und *f*, in Verbindung stehen; ein an beiden Enden offenes und in der gewöhnlichen Weise unterstütztes Verbrennungsrohr *g* communicirt einerseits mit dem Chlorcalciumrohr *B*, einem Kaliapparat *C* und einem Kalirohr *D*, andererseits durch ein System von Trockenapparaten (einem Kalirohr *E*, einem Schwefelsäurerohr *F* und einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche *G*) mit den Gasometern *H* und *I*, deren eines mit Sauerstoff und das andere mit atmosphärischer Luft gefüllt ist. In der Waschflasche *G* kann man aufserdem an den durchströmenden Luftblasen die Stärke des Gasstroms beurtheilen.

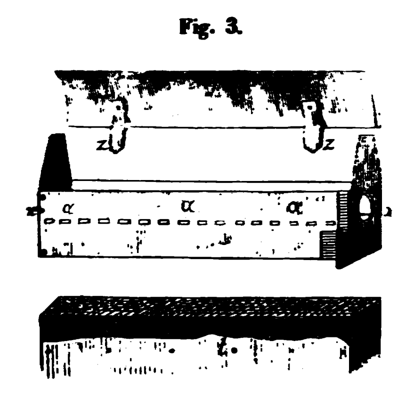
Der Ofen besteht aus drei getrennten, aus starkem Eisenblech verfertigten Abtheilungen *h*, *i*, *k*, welche durch ein starkes eisernes Gestelle *l m* unterstützt sind. Die Einrichtung dieser Abtheilungen bedarf nur kurzer Erläuterung; sie wird durch die Figuren 2 und 3 deutlich. *h* und *i* sind ein-

Fig 2.



fach rechtwinklige eiserne Kasten, unten offen und oben mit einem Drahtgewebe bedeckt, welche durch horizontale

Fig. 3.



durchlöcherte Gasröhren (*n n* in Fig. 2) gespeist werden. Die letzte Abtheilung *k* (Fig. 2) hat eine etwas complicirtere Einrichtung. Sie ist von den beiden anderen darin verschieden, dafs sie durch die drei Zwischenwände *o p q* von Eisenblech in vier kleinere Kammern getheilt ist und das Gas durch zwei Röhren statt durch eine zugeleitet wird. Die untere Gasröhre *r r* gleicht in jeder Beziehung der Gasröhre *n n* in den beiden anderen Abtheilungen. Die obere Gasröhre *s s* hingegen speist zwei Reihen aufrechtstehender feiner Röhren (ungefähr wie die in Leslie's Gasbrenner), deren Enden durch das die Abtheilung oben bedeckende Drahtgewebe hindurch stehen (Fig. 3). Beide Gasröhren sind mit luftdicht schliefsenden Kolben versehen, welche es möglich machen, dafs man die durch diesen Theil des Apparats hervorgebrachte Hitze ganz so regeln kann, wie es gerade die Analyse erfordert. Figur 3 zeigt, wie das Gestelle *x*, welches das Verbrennungsrohr trägt, über dem Drahtgewebe-Deckel angebracht ist. Es ist mit einer Reihe von Löchern *a* versehen, so dafs ein Luftstrom eintreten kann, welcher die Flamme um das Verbrennungsrohr schlagen läfst; die Figur zeigt aufserdem eins der Seitenstücke *y*, welche mittelst der Zungen *z* sich an das Gestelle befestigen lassen, so dafs eine Art Dom entsteht, von welchem die Hitze niederwärts gegen das Verbrennungsrohr reflectirt wird.

Die Verbrennung wird in folgender Art ausgeführt. Ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr, welches um

2 bis 3 Zoll länger als der Verbrennungsofen ist, wird mit einer Schichte Kupferoxyd gefüllt, so dafs diese der Länge der zwei Abtheilungen *h* und *i* entspricht; dann wird es in den Verbrennungsofen gelegt und das eine Ende mit den Trockenapparaten *E*, *F* u. s. w. verbunden; das andere Ende bleibt noch offen. Das Rohr wird dann mittelst der von allen drei Abtheilungen gegebenen Flammen erhitzt und etwa 5 Minuten lang ein langsamer Strom trockener Luft aus dem Gasometer *I* hindurchgeleitet, wodurch jede Spur von Feuchtigkeit entfernt wird. Der Luftstrom wird dann unterbrochen, das noch offene Ende mittelst eines Korks verschlossen, und die Zuleitung von Gas in den Abtheilungen *h* und *i* so weit vermindert, dafs nur eine ganz schwache Flamme über dem Drahtgewebe bleibt, während das Gas von der Abtheilung *k* ganz abgesperrt wird. Sobald das Verbrennungsrohr hinreichend abgekühlt ist, wird das bis dahin zugekorkte Ende desselben mit dem Chlorcalciumrohr *B*, dem Kaliapparat *C* und dem Kalirohr *D* verbunden, und durch die entgegengesetzte Oeffnung ein kleines Platinschiffchen mit der zu analysirenden Substanz bis etwa $\frac{3}{4}$ der Länge der Abtheilung *k* eingeführt. Wenn alle Verbindungen dicht schliefsen, läfst man wieder das Gas reichlich in die Abtheilungen *h* und *i* einströmen, wo die über diesen Abtheilungen liegende Schichte Kupferoxyd bald zu dunkler Rothglühhitze kommt. Dann kann man die Zersetzung oder Destillation der zu analysirenden Substanz beginnen. Zu dem Ende läfst man, mittelst des biegsamen Rohres *d*, Gas in die untere Gasröhre *r r* treten, und stellt den Kolben so, dafs das Gas nur in die Kammer *o l* tritt, von den anderen Kammern aber ausgeschlossen bleibt (Fig. 2). So wird eine Flamme erhalten, welche das hintere Ende des Verbrennungsrohrs dunkel rothglühend erhält. Eine kleine Menge Gas läfst man dann mittelst des biegsamen Rohres *c* in die obere Gasröhre *s s* treten, und

stellt dabei die Kolben so, dafs das Gas nur durch wenige der aufrechtstehenden Röhren austritt, an deren Mündungen nun kleine Flammen entstehen. Die Zersetzung oder Destillation geht nun ganz regelmäfsig vor sich, und der schwache Luftstrom, welchen man anhaltend durch das Verbrennungsrohr streichen lassen mufs, treibt, verbunden mit der hohen Temperatur des hinteren Theils des Rohrs, alle Zersetzungsproducte gegen das rothglühende Kupferoxyd hin, wo dieselben vollständig verbrannt werden. Der Kolben *v* wird allmälig weiter herausgezogen, so dafs aus allen aufrechtstehenden Röhren Flammen kommen, und die Zuleitung von Gas so weit gesteigert, als diefs nur ohne eine allzu rauchende Flamme möglich ist. Sobald die durch diese Flammen hervorgebrachte Hitze Nichts Flüchtiges mehr aus der Substanz austreibt, wird der Kolben *u* der unteren Gasröhre allmälig weiter hineingeschoben und so alle Kammern der Abtheilung *k* mit Gas gespeist, bis das Verbrennungsrohr seiner ganzen Länge nach gleichmäfsig erhitzt ist. Ein neuer Theil der Substanz wird so verflüchtigt, aber wenn die zu untersuchende Substanz kein wirklich flüchtiger Körper ist, bleibt immer viel kohliger Rückstand in dem Platinschiffchen.

In diesem Zeitpunkt läfst man statt atmosphärischer Luft einen Strom Sauerstoffgas aus dem Gasometer *H* in das Verbrennungsrohr eintreten, wo sich sogleich lebhaftes Erglühen zeigt; nach wenigen Minuten ist das Platinschiffchen leer und die Verbrennung beendet. Doch läfst man den Sauerstoffstrom noch kurze Zeit fortdauern, und unterbricht ihn erst, wenn sich an der Mündung des Kalirohrs reines Sauerstoffgas mittelst eines glimmenden Holzspahns nachweisen läfst.

Während dieser Zeit werden die Verbrennungsproducte vollständig aus dem Verbrennungsrohr herausgetrieben und den für ihre Absorption bestimmten Substanzen zugeführt; aufserdem wird alles Kupfer wieder vollständig oxydirt; die

Hitze wird nun allmälig vermindert und das Gas zuletzt ganz abgesperrt; und wenn das Verbrennungsrohr nach dem Abnehmen des Chlorcalciumrohrs und der andern vorgelegten Apparate und nach Herausnehmen des Platinschiffchens sorgfältig zugekorkt wird, so ist der ganze Apparat für eine neue Verbrennung vorgerichtet, für welche natürlich das Verbrennungsrohr nicht noch einmal ausgetrocknet zu werden braucht.

Auch Flüssigkeiten lassen sich leicht mittelst dieses Apparats verbrennen; bei der Leichtigkeit, mit welcher sich die Temperatur der Abtheilung *k* reguliren läfst, ist sogar dieses Verfahren für Flüssigkeiten vorzugsweise geeignet. Selbst sehr flüchtige Flüssigkeiten, wie Aether u. a., können mit Sicherheit verbrannt werden; in diesem Falle läfst sich die Verbrennung ohne einen Sauerstoffstrom vollenden, und Explosionen sind nicht zu befürchten.

Hat man es mit stickstoffhaltigen Substanzen zu thun, so werden die Kupferdrehspähne in einem Wasserstoffstrom vollständig getrocknet und in das Verbrennungsrohr erst nach dem Austrocknen desselben gebracht; der durchstreichende Luftstrom darf nur sehr schwach seyn und es ist aufserdem rathsam, einige Kupferdrehspähne hinter das die Substanz enthaltende Platinschiffchen zu bringen, so dafs dieses Kupfer rothglühend wird und der darüber streichenden Luft den gröfseren Theil ihres Sauerstoffgehalts entzieht.

Das erste Zusammensetzen dieses Apparats nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch, und es ist etwas schwierig, so viele Verbindungen vollkommen luftdicht zu bewerkstelligen; aber wenn der Apparat einmal zusammengestellt ist, lassen sich damit die Elementaranalysen in sehr kurzer Zeit ausführen; kaum eine Stunde ist für eine Verbrennung nöthig. Die Vorrichtung bewährt hauptsächlich dann ihren Nutzen, wenn eine gröfsere Anzahl Analysen auszuführen ist. Noch einige andere bemerkenswerthe Vortheile bietet der beschrie-

bene Apparat. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts sowohl als des Wasserstoffgehalts ist sehr genau, namentlich die letztere, da alle Fehlerquellen, die auf zufälligem Zutreten von Feuchtigkeit beruhen, ausgeschlossen sind. Man kann also mit einer sehr geringen Menge Substanz arbeiten; 150 bis 200 Milligramm reichen vollkommen hin. Sehr vortheilhaft ist es auch oft, die rückständige Asche oder das rückständige Silber, Platin u. a. zugleich mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt einer Substanz bestimmen zu können. Dafs die Analyse mifslingt, kommt nicht leicht vor. Die Verbrennungsröhren springen bei hinreichend allmäliger Erhitzung nur sehr selten; vortheilhaft ist es in dieser Beziehung, das Gas zuerst unter dem Drahtgewebe zu entzünden, bis der Ofen heifs geworden ist, und dann das Gas abzusperren und es hernach über dem Drahtgewebe brennen zu lassen. Aber sollte selbst ein Verbrennungsrohr verunglücken, so geschieht diefs fast stets bei dem vorläufigen Erhitzen des Kupferoxyds, und in solchen Fällen geht die angewendete Substanz nicht verloren und braucht nur in ein anderes Verbrennungsrohr gebracht zu werden. Die Verbrennungsröhren halten 6 bis 8, oft sogar 10 bis 12 Verbrennungen aus, so dafs diefs Verfahren in dieser Beziehung ein öconomisches zu nennen ist.

Der einzige Nachtheil des Apparats ist, dafs er leicht aus dem brauchbaren Zustand kommt. Das Drahtgewebe namentlich mufs öfters erneuert werden, und defshalb wurde eine Einrichtung gewählt, welche es möglich macht, diese Erneuerung selbst in dem Laboratorium vornehmen zu können.

Der oben abgebildete Ofen besteht aus drei von einander getrennten Theilen, welche sich einzeln auf das Gestelle befestigen lassen. Hierzu wird der Apparat zu sehr vielen Operationen geeignet, namentlich zu Stickstoffbestimmungen, wobei man nur kürzerer Röhren bedarf. Doch ist diese Trennung nicht durchaus nothwendig, und für den speciellen

Zweck der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung thut auch ein in Einem Stück angefertigter Ofen gleich gute Dienste.

Schliefslich noch die Mittheilung der Resultate einiger Analysen, die mit dem obigen Apparat ausgeführt wurden.

Zucker :

I. 0,155 Grm. gaben 0,240 CO_2 und 0,092 HO.
II. 0,3035 „ „ 0,4685 „ „ 0,1765 „
III. 0,226 „ „ 0,3493 „ „ 0,1319 „

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	$C_{12}H_{11}O_{11}$
Kohlenstoff	42,16	42,09	42,17	42,10
Wasserstoff	6,59	6,46	6,48	6,43.

Benzoësäure :

0,1695 Grm. gaben 0,4275 CO_2 und 0,077 HO.

	gefunden	berechnet $C_{14}H_6O_4$
Kohlenstoff	68,78	68,85
Wasserstoff	5,04	4,91.

Terpentinöl :

0,1185 Grm. gaben 0,3842 CO_2 und 0,1240 HO.

	gefunden	berechnet $C_{10}H_8$
Kohlenstoff	88,42	88,23
Wasserstoff	11,62	11,77.

Aether :

0,1561 Grm. gaben 0,3695 CO_2 und 0,1915 HO.

	gefunden	berechnet $C_8H_{10}O_2$
Kohlenstoff	64,55	64,86
Wasserstoff	13,62	13,51.

Vorstehende Analysen wurden durch Hrn. T o o k e y zum speciellen Zweck, die Brauchbarkeit des beschriebenen Apparats zu prüfen, ausgeführt. Die folgenden Resultate wurden von den Hrn. M o r l e y und A b e l bei Gelegenheit einer in Kürze zu veröffentlichenden Untersuchung erhalten :

Diäthylotoluidin :

0,1495 Grm. gaben 0,4435 CO_2 und 0,1410 HO.

	gefunden	berechnet $C_{22}H_{17}N$
Kohlenstoff	80,90	80,98
Wasserstoff	10,47	10,43.

Doppelsalz von Chlor-Triäthylotoluammonium und Platinchlorid :

0,530 Grm. gaben 0,760 CO_2, 0,269 HO und 0,131 Pt.

	gefunden	berechnet $C_{26}H_{22}NCl, PtCl_2$
Kohlenstoff	39,10	39,24
Wasserstoff	5,63	5,53
Platin	24,71	24,90.

Jod-Tetramethylammonium (Analyse von Herrn Tookey) :

0,4138 Grm. gaben 0,3626 CO_2 und 0,2237 HO.

	gefunden	berechnet $C_8H_{12}NJ$
Kohlenstoff	23,89	23,89
Wasserstoff	6,00	5,97.

Ueber Chloritoïd von Bregratten in Tirol und Klinochlor von Markt Leugast im Bayreuthischen, und über die Scheidung von Eisenoxyd und Eisenoxydul bei diesen und ähnlichen Silicaten;

von *F. von Kobell* *).

Ich erhielt im vorigen Sommer einige Mineralien von neuen Fundorten zu Bregratten in Tirol und erkannte dar-

*) Aus den Anzeigen der k. bayrischen Academie der Wissenschaften, Nr. 42 und 43 (April 1854).

unter einen Chloritoïd, welcher grofse Aehnlichkeit mit dem vom Ural hat. Er ist von schwärzlichgrüner Farbe und kommt mit Quarz vor, welcher ihn oft in ganz feinen Spalten durchsetzt. Ich habe eine Analyse dieser Varietät mit besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an Eisenoxyd und Eisenoxydul angestellt und zu diesem Zwecke die bisher gangbaren Methoden näher geprüft. Scheerer hat für ähnliche Silicate, welche nur schwer oder gar nicht von Salzsäure angegriffen werden, die Zersetzung mit concentrirter bis zum Kochen erhitzter Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgeschlagen. Ich habe mich überzeugt, dafs diese Methode nicht verlässig ist, da, wie sich vermuthen liefs, bei Gegenwart von Eisenoxydul die concentrirte Schwefelsäure bei der angegebenen Erhitzung zersetzt und Eisenoxyd gebildet wird. Es bedarf dazu keineswegs ein längeres Kochen oder Abrauchen bis zur Trockne, und natürlich kommt es dann nur darauf an, wie lange man die Behandlung mit der Schwefelsäure fortsetzt, um immer mehr Eisenoxyd zu erhalten. Um darüber einen entscheidenden Versuch zu machen, übergofs ich in einem Glaskolben pulverisirten Eisenvitriol mit einer ziemlichen Menge concentrirter Schwefelsäure, verschlofs den Kolben mit einem Gasrohr, welches mit Thon und Asbest eingepafst wurde, und erhitzte ihn bis zum Kochpunkt ohne es zum eigentlichen Kochen zu treiben. Die Dämpfe leitete ich in verdünnte Salzsäure und erkannte schon an dem Geruche der letztern, dafs sich schweflige Säure gebildet habe, sowie noch auffallender daran, dafs diese Salzsäure mit Zink viel Schwefelwasserstoff entwickelte, wie der reichliche Niederschlag bewies, welchen das Gas in essigsaurer Bleioxydlösung hervorbrachte. Die Salzsäure und Schwefelsäure waren vorher mit demselben Zink untersucht worden, gaben aber kein Schwefelwasserstoffgas. Durch andere Versuche überzeugte ich mich, dafs eine mäfsig verdünnte

Schwefelsäure bei Zuströmen von kohlensaurem Gas ziemlich befriedigende Resultate gebe, die besten erhielt ich aber mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure.

Mit dieser Mischung (ich nahm für 4 Grammen Probe 1 Vol. = ¼ Cub. Zoll) kochte ich eine Quantität feines Pulver des Chloritoïds unter Zuströmen von kohlensaurem Gas, welches in den Kolben geleitet wurde, bis die Flüssigkeit nahe auf die Hälfte eingekocht war, kühlte sie dann mit hineingebrachtem Schnee ab, neutralisirte im Kolben sogleich mit festem kohlensaurem Ammoniak und zuletzt mit doppeltkohlensaurem Natron, verdünnte mit ausgekochtem, in verschlossenem Gefäſse erkaltetem Wasser, lieſs in einem geschlossenen Cylinderglas sedimentiren, filtrirte, dampfte das Filtrat ein, oxydirte mit chlorsaurem Kali u. s. w. Ich erhielt auf diese Weise das Verhältniſs im Chloritoïd von 0,05 Eisenoxyd und 0,279 Eisenoxydul.

Vergleichend stellte ich einen Versuch nach Hermann's Methode an. Ich erhitzte 2½ Grammen Chloritoïdpulver mit 10 Grammen fein geriebenem Boraxglas in einer kleinen Retorte von dünnem Glase, und um aller Oxydation durch Luftzutritt vorzubeugen, brachte ich die Röhre der Retorte mit einer Flasche in hermetische Verbindung, in welcher ich vor dem Versuche etwas Phosphor verbrannte und dann verschloſs. Es konnte auf diese Weise nur Stickstoff mit der glühenden Masse in Berührung kommen, welchem ich vor kohlensaurem Gas den Vorzug gab, da dieses möglicherweise hätte zersetzt werden können, wie man es vom geglühten Eisenspath weiſs. Das Erhitzen geschah über zwei Weingeistlampen bis zum Erweichen der Retorte, wobei ein Theil der Masse geschmolzen, ein Theil nur zusammengesintert war. Beim Erkalten springt die Retorte gewöhnlich; es wurde daher der Theil, welcher den Fluſs enthielt, abgeschlagen und

in einer bedeckten Schale vollends erkalten lassen. Die Masse wurde dann mit dem anhängenden Glase zerrieben und in einem Kolben mit concentrirter Salzsäure unter Einströmen von Kohlensäure gekocht, dann mit Wasser der Kolben gefüllt, 5 bis 6 dünne Kupferstreifen von 4,9 Grammen Gewicht hineingesteckt und wohl verschlossen. Nach zwei Tagen hatte das Kupfer 0,05 Grammen an Gewicht verloren. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, eingedampft, mit chlorsaurem Kali oxydirt, hinlänglich gekocht und mit obigem Kupfer in einen Kolben gebracht und wie vorher verfahren. Es waren 0,30 Kupfer aufgelöst worden, davon sind 0,05 als zur Verwandlung des vorher gebildeten Kupferchlorids in Chlorür abzuziehen, kommen also 0,25 für das Eisen in Rechnung. Es ergiebt sich daraus ein Verhältnifs von 0,063 Eisenoxyd zu 0,284 Eisenoxydul (0,316 Oxyd), und wenn man beide Versuche auf gleiche Mengen Eisenoxyd berechnet, so zeigt der Versuch mit der Schwefelsalzsäure 0,279 Eisenoxydul, der Versuch mit Borax und mit der Kupferprobe 0,2695. Die Versuche stimmen also befriedigend überein. Ich möchte aber doch die Hermann'sche Methode unter den erwähnten Cautelen der Behandlung mit Schwefelsalzsäure vorziehen, denn um die letztere mit kohlensaurem Ammoniak zu neutralisiren, bedarf man dessen eine grofse Menge, und es können beim Auswaschen und Filtriren leichter Fehler entstehen, als bei der Behandlung der mit Borax aufgeschlossenen Masse mit Salzsäure und Kupfer.

Bei der vollständigen Analyse des Chloritoïds von Bregratten wurde die Probe mit Kali aufgeschlossen, das Eisen als Oxyd bestimmt und nach den oben angeführten Versuchen das Oxydul berechnet.

Die Analyse gab :

		Sauerstoff	
Kieselerde	26,19	13,59	
Thonerde	38,30	17,90	19,69
Eisenoxyd	6,00	1,79	
Eisenoxydul	21,11	4,68	6,00
Talkerde	3,30	1,32	
Wasser	5,50	4,88.	

Da im Vergleich mit den andern Analysen des Chloritoïds der Gehalt an Kieselerde etwas zu grofs ist und wahrscheinlich von fein eingemengtem Quarz herrührt, so ist die Formel nicht ganz genau festzustellen. Sie nähert sich dem Ausdruck :

$$\left.\begin{matrix}\dot{F}e^3\\ \dot{M}g^3\end{matrix}\right\}\bar{\bar{A}}l + 2\,\bar{\bar{A}}l\,\bar{\bar{S}}i + 3\,\dot{H}$$

$$\text{oder } \dot{F}e\bar{\bar{A}}l + 2\,\bar{\bar{A}}l\bar{\bar{S}}i + \dot{M}g^2\dot{H}^3.$$

Klinochlor.

Der Klinochlor war bisher nur von Chester-County in Pennsylvanien bekannt, ich habe dieses Mineral nun auch in Bayern zu Markt Leugast im Bayreuthischen aufgefunden. Es bildet grofsblätterige Massen, welche wie Glimmer in einer Richtung sehr vollkommen spaltbar sind. Der amerikanische Klinochlor kommt zum Theil in dreiseitigen tafelförmigen Krystallen vor, welche über einander geschichtet sind und ganz das Ansehen haben als wären es Segmente eines Rhomboëders mit der basischen Fläche. Die Untersuchung von Blake *) hat aber gezeigt, dafs diese Krystalle zweiaxig sind. Die Blätter des Klinochlors von Markt Leugast zeigen Spaltungsrichtungen nach einem rhombischen Prisma von nahe 120° und brachydiagonal. Im polarisirten Lichte bemerkt man die Ringsysteme zweiaxiger Mineralien, doch

*) The American Journ. Vol XII, p. 339.

fliefsen sie manchmal in einander und sind weniger deutlich erkennbar als beim amerikanischen Klinochlor. Da nach Dove einaxige Krystalle zuweilen ähnliche Erscheinungen zeigen, so ersuchte ich Herrn Prof. Ohm einige Platten zu untersuchen. Derselbe erkannte sie aber ebenfalls als zweiaxig.

Das chemische Verhalten ist bei beiden Mineralien ganz dasselbe.

Vor dem Löthrohr sind sie an dünnen Kanten schmelzbar, etwas über 5 zu einer licht gelblichen Masse. In Borax sind sie mit lebhaftem Brausen auflöslich und geben bei hinlänglichem Blasen ein klares chromgrünes Glas.

Mit Phosphorsalz brausen sie ebenfalls anfangs, dann werden sie ruhig mit Ausscheidung eines Kieselskeletts zu einem chromgrünen Glase aufgelöst, welches beim Erkalten von fein vertheilter Kieselerde etwas getrübt ist.

Mit Soda schmelzen sie unvollkommen zu einer gelblichen Masse.

Im Kolben geben sie Wasser.

Von Salzsäure werden sie nur schwer angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure vollkommen zersetzt. Der Klinochlor von Chester-County ist von W. J. Craw *) analysirt worden. Ein Versuch zur Bestimmung von Eisenoxydul wurde nicht gemacht. Die Analyse gab :

		Sauerstoff	
Kieselerde	31,344	16,284	
Thonerde	17,467	8,164	
Eisenoxyd	3,855	1,156	9,848
Chromoxyd	1,686	0,528	
Talkerde	33,440	13,376	
Wasser	12,599	11,190	
	100,391.		

*) The American Journal Nr. 38, 1852, pag. 222.

Craw berechnet daraus die Formel :

$$\dot{Mg}^3 \ddot{Si}^2 + 3 \bar{R}\ddot{Si} + 9 \dot{Mg}\dot{H}$$

$$\text{oder } 2\ \dot{Mg}^3\ddot{Si} + 3\ \bar{R}\ddot{Si} + 3\ \dot{Mg}^2\dot{H}^3.$$

Meine Analyse des Klinochlors von Markt Leugast gab :

		Sauerstoff	
Kieselerde	33,49	17,38	
Thonerde	15,37	7,18	
Eisenoxyd	2,30	0,69	8,04
Chromoxyd	0,55	0,17	
Talkerde	32,94	13,17	14,11
Eisenoxydul	4,25	0,94	
Wasser	11,50	10,22	
	100,40.		

Die Formel nähert sich dem Ausdruck :

$$3\ \dot{Mg}^3\ddot{Si} + 2\ \ddot{Al}\ddot{Si} + 3\ \dot{Mg}\dot{H}^3$$

und differirt also von der, welche Craw erhalten hat; gleichwohl ist mit Rücksicht auf die physischen Eigenschaften anzunehmen, dafs beide Mineralien zu derselben Species gehören. Bei dergleichen Silicaten aus ein Paar Analysen Formeln zu berechnen, bleibt immer unsicher, und es ist mit chemischen Differenzen ebenso zu halten wie mit andern in den Winkeln der Krystalle, im spec. Gewicht, Härte u. s. w. Es mufs der Gesammtcharacter in Rechnung gebracht werden, um nicht Unterschiede für wesentlich zu nehmen, welche am Ende nur in den Schwierigkeiten der Beobachtung und Analyse oder in den Unvollkommenheiten der Mittel und des Materials ihren Grund haben. Uebrigens scheinen die chemischen Formeln, wie sie gewöhnlich gegeben werden, nicht in allen Fällen genügen zu können, denn es giebt deren gar manche, wo wesentliche Bruchtheile in den Proportionen mit den einfachen ganzen Zahlen nicht auszugleichen sind, welche gewöhnlich nur für zulässig gehalten werden.

Der Klinochlor von Markt Leugast soll in Serpentin vorkommen.

Ueber die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd;

von *Demselben.*

Es ist bekannt, wie langsam das vollkommene Auswaschen des Thonerdehydrats von statten geht, welches man aus der Kalilösung bei der gewöhnlichen Trennung dieser Erde vom Eisenoxyd erhält, und gewifs ist öfters der Thonerdegehalt wegen nicht hinlänglichen Auswaschens etwas zu hoch bei den Analysen angegeben worden. In einem Falle, wo ich bei einer Analyse einen Ueberschufs erhielt, untersuchte ich die bestimmte Thonerde, zerrieb sie mit Wasser und versetzte das Wasser mit Silberauflösung, wobei ich eine Trübung von Chlorsilber erhielt. In Folge dieser Beobachtung schien es mir wahrscheinlich, dafs man das Auswaschen obigen Thonerdehydrats abkürzen und auf einfacherem Wege zu einer genauen Bestimmung der Erde gelangen könne. Es wurde eine Quantität Thonerdehydrat auf gewöhnliche Weise aus der Kalilösung gefällt und filtrirt. Nachdem einigemal Wasser aufgegossen war, liefs ich das Präcipitat trocknen und erhitzte es dann mit dem Filtrum im Platintiegel bis zum anfangenden Glühen. Dann zerrieb ich die spröde gewordene Masse mit Wasser und filtrirte abermals. Das Auswaschen (a) ging nun sehr schnell von statten und dann wurde die Erde scharf geglüht und gewogen. Sie wog 0,53 Grammen. In Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder bestimmt, war das Gewicht ganz dasselbe. Das Wasch-

wasser von (a) dampfte ich ab und erhielt eine beträchtliche Menge Chlorkalium, welches sich aber ganz frei von Thonerde erwies. Das Auswaschen des Thonerdehydrats ist wegen der gallertartigen Beschaffenheit des Niederschlags schwierig; durch Trocknen und Erhitzen, wie angegeben, wird ihm der gröfste Theil des Wassers entzogen und dann läfst sich die zerriebene Erde wie Sand auswaschen. Bei der hierzu nöthigen anfangenden Rothglühhitze wird aber das beigemengte Chlorkalium nicht zersetzt. Ebenso kann man mit dem Eisenoxyd verfahren, welches zur Trennung der Thonerde mit Kalilauge behandelt wurde. Die gewöhnliche Vorschrift ist, dasselbe in Salzsäure aufzulösen und durch Ammoniak zu fällen und dann erst zu bestimmen. Dabei findet leicht ein Verlust statt. Man kann aber so erhaltenes Eisenoxyd ohne Wiederauflösen in Salzsäure u. s. w. unmittelbar mit dem Filtrum zum Glühen erhitzen, dann mit Wasser zerreiben und nun von der kleinen Menge Kali durch Auswaschen auf dem Filtrum leicht und schnell befreien. Eine so bestimmte Quantität, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, zeigte im Gewicht nicht die geringste Differenz.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol;

von *S. Cannizzaro.*

(Briefliche Mittheilung.)

Ich hatte Ihnen mitgetheilt *), dafs bei dem Ueberleiten der Dämpfe des Alkohols der Benzoësäure über rothglühenden Platinschwamm ein Oel von gröfserem specifischem Gewicht

*) Diese Annalen LXXXVIII, 129. D. R.

als Wasser erhalten wird, welches wahrscheinlich $C_{14}H_{8}$ sey. Diefs ist nicht der Fall; das fragliche Oel ist eine Mischung mehrerer Producte, unter welchen ich namentlich Benzen erkennen und abscheiden konnte; es ist auch ein fester Körper darin enthalten, auf dessen genauere Untersuchung ich indefs vorläufig verzichten mufs, da er sich in verhältnifsmäfsig allzu geringer Menge bildet.

Der Alkohol der Benzoësäure wird in Berührung mit Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Chlorzink oder mit wasserfreier Phosphorsäure zu einer harzartigen Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, in rauchender Schwefelsäure sehr wenig löslich ist, in siedendem Wasser erweicht. Die Zusammensetzung derselben habe ich noch nicht ermittelt.

Der Alkohol der Benzoësäure giebt bei Einwirkung von Kali benzoësaures Kali und einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{8}$ (Toluen; Deville's Benzoën). Unter reducirenden Einflüssen wird dieser Alkohol also zu dem Kohlenwasserstoff, welcher zu ihm in derselben Beziehung steht, wie das Sumpfgas zu dem Holzgeist.

$$C_{14}H_{8}O_{2} + KHO_{2} = C_{14}H_{5}KO_{4} + H_{4}$$
$$2\ C_{14}H_{8}O_{2} + H_{4} = 2\ C_{14}H_{8} + 4\ HO.$$

Man destillirt eine Mischung von Benzoësäure-Alkohol und concentrirter weingeistiger Kalilösung; wenn aller Weingeist übergegangen und der Rückstand fest geworden ist, beginnt der Kohlenwasserstoff überzugehen, gemischt mit unzersetztem Benzoësäure-Alkohol. Um den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten, destillirt man das Uebergegangene nochmals und fängt das unter 116° Uebergehende für sich auf; man mischt es mit concentrirter Schwefelsäure, welche den Benzoësäure-Alkohol verharzt; die decantirte Flüssigkeit wird mit wässerigem Alkali gewaschen und über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. Das so erhaltene Präparat erstarrt in

einer Kältemischung nicht; es kocht bei 114°; es riecht gerade so wie Benzin. Bei der Analyse desselben gaben I) 0,188 Substanz 0,629 Kohlensäure und 0,150 Wasser; II) 0,414 Substanz gaben 1,385 Kohlensäure und 0,325 Wasser; III) 0,398 Substanz gaben 1,331 Kohlensäure und 0,309 Wasser.

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	91,247	91,214	91,208	C_{14}	91,305
Wasserstoff	8,864	8,722	8,628	H_8	8,695.

Der Siedepunkt 114° entspricht dem von Gerhardt für das Benzoën gefundenen; der Geruch ist ganz derselbe.

Wie der aus dem Weingeist sich ableitende Essigäther mit dem Aldehyd polymer und wahrscheinlich mit dem Metaldehyd isomer ist, ist auch der Benzoësäureäther des Benzoësäure-Alkohols polymer mit dem Aldehyd dieses Alkohols, dem Bittermandelöl, und isomer mit dem Benzoïn. Man erhält diese Aetherart durch Destillation gleicher Aequivalente Chlorbenzoyl und Benzoësäure-Alkohol; in den zuerst übergehenden Portionen ist etwas Benzoësäure und von der dem Chloräthyl entsprechenden Verbindung des Benzoësäure-Alkohols enthalten. Man erhält diese Aetherart ferner durch Destillation des Benzoësäure-Alkohols mit Gerhardt's wasserfreier Benzoësäure. Wird das Destillat erkaltet, so krystallisirt der Benzoësäureäther des Benzoësäure-Alkohols, umgeben von einem gelben Oel, welches die Zusammensetzung des ersteren nur wenig ändert. Er krystallisirt in schneeweifsen Nadeln, manchmal in Rhomboëdern; über 20° schmilzt er zu einem farblosen Oel, welches tagelang flüssig bleibt und nur in einer Kältemischung erstarrt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{12}O_4$.

Aschenanalysen der Ajuga reptans L. von verschiedenem Boden;

von *C. Röthe.*

Die untersuchten Pflanzen von Ajuga reptans waren auf Bodenarten gewachsen, deren Analyse früher *) bei Gelegenheit der Untersuchung der Asche von Erica carnea und Calluna vulgaris mitgetheilt wurde. Der Kürze halber und nach den vorherrschenden Bestandtheilen ist der Boden der Erica carnea als Kalkboden, und der der Calluna vulg. als Thonboden bezeichnet.

Die Pflanzen vom Kalkboden wurden Anfangs Juni v. J. gesammelt. Dieselben verloren bei 100° getrocknet 84,290 pC. Wasser. So getrocknet hinterliefsen sie beim Einäschern 10,375 pC. Asche. — Die Pflanzen vom Thonboden, Ende Juni v. J. gesammelt und ebenso behandelt, enthielten 81,6 pC. Feuchtigkeit und gaben 9,456 pC. Asche.

Die Asche enthielt in 100 Theilen :

			Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle u. Sand	
	auf Kalkboden gewachsen	auf Thonboden gewachsen	auf Kalkboden gewachsen	auf Thonb. gewachsen
Kali	31,709	30,753	37,312	36,388
Natron	—	4,063	—	4,807
Kalkerde	20,178	13,268	23,734	15,699
Bittererde	9,099	4,592	10,702	5,433
Eisenoxyd	2,373	1,433	2,791	1,695
Manganoxydoxydul	Spur	1,935	Spur	2,289
Phosphorsäure	4,648	4,659	5,460	5,512
Schwefelsäure	3,086	3,109	3,629	3,678
Chlorkalium	4,288	—	5,043	—
Chlornatrium	2,263	2,351	2,661	2,781
Kieselsäure	7,317	18,351	8,606	21,713
Kohlensäure	11,513	11,166	99,938	99,995
Kohle und Sand	3,461	4,301		
	99,935	99,981.		

---

*) Diese Annalen LXXXVII, 118.

Bemerkung über Schwefelkies und Speerkies.

Bekanntlich hat der Speerkies (Kammkies, Wasserkies) dieselbe Zusammensetzung wie der Schwefelkies, beide sind Zweifach-Schwefeleisen; sie sind aber dimorph. Die Grundform des Speerkieses ist ein Rhombenoctaëder, die des Schwefelkieses der Würfel. Beide Varietäten sind auch in der Farbe und im specifischen Gewicht verschieden. Die letztere Verschiedenheit scheint mit den ungleichen Dichtigkeiten der beiden dimorphen Varietäten des Schwefels im Zusammenhang zu stehen. Denn es verhält sich das spec. Gewicht des Schwefelkieses, = 5,0, zu dem des Speerkieses, = 4,74, wie das des rhombenoctaëdrischen Schwefels, = 2,066, zu dem des prismatischen, = 1,962. Wenigstens ist die Differenz zwischen den durch die Rechnung und den durch die Wägung gefundenen Zahlen nicht gröfser, als die gewöhnlichen Abweichungen bei der Bestimmung specifischer Gewichte. Als spec. Gewichte des Schwefelkieses und des Speerkieses habe ich hier die Mittel aus den in Hausmann's Mineralogie angegebenen Zahlen genommen, nämlich das Mittel aus 4,9 bis 5,1 für ersteren, und das Mittel aus 4,65 und 4,9 für letzteren. Die Zahlen für den Schwefel sind die von Scheerer und Marchand gefundenen.

Eine Umänderung des Speerkieses in Schwefelkies, oder umgekehrt, war nicht durch Wärme zu bewirken. Krystalle beider Mineralien, 4 Stunden lang der Temperatur von siedendem Schwefel, also nahe 400°, ausgesetzt, blieben unverändert. Darüber hinaus erhitzt, ging Schwefel weg. — Man kann nicht annehmen, dafs diese beiden Arten des Schwefeleisens auf verschiedenen Wegen gebildet seyen, da sie nicht selten zusammen verwachsen vorkommen. ***W.***

Ausgegeben den 12. Juni 1854.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XC. Bandes drittes Heft.

Ueber die electrische Leitfähigkeit des erhitzten Glases;

von *H. Buff.*

Das Glas nimmt bekanntlich, wenn es stark erhitzt wird, die Eigenschaft an, die Electricität zu leiten. Dieses Verhalten, obschon oft wahrgenommen, ist doch, so viel mir bekannt, seit Cavendish nicht wieder näher untersucht worden. Einige mit dieser Eigenthümlichkeit des Glases zusammenhängende, zum Theil ganz neue Beobachtungen, welche ich gemacht habe, dürften daher der Mittheilung nicht unwerth seyn.

Verschiedene Glassorten zeigen hinsichtlich ihres Isolirungsvermögens, wie Jedermann weifs, aufserordentlich grofse Verschiedenheiten. Potaschenglas ist im Allgemeinen der bessere, Natronglas der weniger gute Isolator. Einer meiner Zuhörer, Herr Dr. Matthiessen aus London, zeigte mir ein Zuckerglas, welches, auf beiden Seiten mit Stanniol belegt, vollkommen unfähig war, eine Ladung anzunehmen, indem auch bei sehr geringer Spannung die beiden Electricitäten unmittelbar durch die Glasmasse zu einander übertraten. Durch die chemische Analyse hatte sich ihm ergeben, dafs dasselbe ein fast kalifreies Natronglas war.

Zu meinen Versuchen benutzte ich meistentheils Glasgefäfse von sehr geringer Wanddicke, in der Form von chemi-

schen Probirröhren, die ich aus den Vorräthen des hiesigen chemischen Laboratoriums erhalten hatte. Dieses Glas, obgleich nicht schwer schmelzbar, zeigt sich doch bei gewöhnlicher Temperatur und trockner Oberfläche als sehr gut isolirend. Um die Grenzen kennen zu lernen, bei welchen es diese Eigenschaft verliert, wurde ein Rohr von 39 Centimeter Länge, 2 Centimeter äufserem Durchmesser und 0,7 Millimeter Wanddicke, etwa 6 Cent. hoch mit Wasser gefüllt, in der Mitte seiner Länge mittelst eines Trägers von Holz gefafst und in geneigter Lage gehalten. In das Wasser tauchte ein Platindraht, der mit dem in dauernder Ladung befindlichen positiven Conductor einer kleinen Electrisirmaschine in Verbindung stand. Bei ganz mäfsiger Erwärmung liefs sich keine Abnahme der Isolirung wahrnehmen, aber schon bei 40 bis 50° Temperatur des Wassers konnte durch Berührung der äufseren Glasfläche mit dem Platinende eines sehr langen Multiplicatordrahts, dessen anderes Ende leitend mit der Erde verbunden war, eine Wirkung auf die astatische Nadel beobachtet werden. Als die Temperatur der Flüssigkeit dem Siedpunkte nahe kam, begann die das Rohr umspülende Flamme, wenn sie isolirt war, zu flackern und wurde von der Glaswand abgestofsen. War sie gut abgeleitet, so hörte das Flackern auf und zugleich sank das auf dem Conductor angebrachte Henley'sche Electrometerpendel ungeachtet des fortdauernden Betriebs der Maschine gegen seine Widerlage; anzeigend, dafs die erregte Electricität mit Schnelligkeit durch das Glas fortging. Durch Annähern eines Fingerknöchels entstanden knisternde Funken. Eine Kette von 12 Bunsen'schen Elementen war nicht hinreichend kräftig, um unter sonst gleichen Bedingungen einen Strom durch das auf 100° erhitzte Glas schicken zu können.

Um eine höhere Temperatur der Glaswand hervorbringen zu können, wurde das Wasser entfernt und durch Queck-

silber ersetzt. Bei Erwärmung des letzteren bis zu seinem Siedpunkte verwandelte sich das Glas in einen so guten Leiter, dafs man durch Annähern eines Knöchels zolllange Funken ausziehen konnte, und dafs die isolirte Spiritusflamme wie von einem abgerundeten, electrisirten Metallcylinder weggeblasen wurde. Noch bei 220 bis 230° Quecksilbertemperatur genügte die Berührung der erhitzten Glasfläche mit einem Platindraht, um den Conductor augenblicklich zu entladen; der Strom eines einzigen Bunsen'schen Paares wurde sehr merklich durchgeleitet. Dagegen einen Zoll oberhalb der erhitzten Stelle blieb das Rohr isolirend.

Dasselbe theilweise mit Quecksilber gefüllte Rohr wurde jetzt in ein weiteres, Quecksilber enthaltendes Glas so weit eingetaucht, dafs das flüssige Metall innerhalb und aufserhalb gleich hoch stand. Der Zweck war, auch der Aufsenfläche des Rohrs eine gröfsere Anzahl Berührungspunkte mit einem guten Leiter zu geben. Das innere Quecksilber blieb wie früher in Verbindung mit dem positiven Conductor, in das äufsere tauchte das eine Ende des Multiplicatordrahts einer Tangentenbussole, dessen anderes Ende zum negativen Conductor und zugleich ableitend zur Erde führte. In die Flüssigkeit des Rohrs tauchte das Behälter eines Quecksilberthermometers. Bei der anfänglichen Temperatur (16° C.) konnten die beiden Metallbelegungen, ähnlich einer Leidner Flasche, stark geladen werden. Gleichwohl schien ein Theil der Electricität durch die Glaswand zu dringen; denn die gleich anfangs durch den Abflufs der Vertheilungselectricität abgelenkte Galvanometernadel kehrte, während die Maschine längere Zeit hindurch in einem möglichst regelmäfsigen Gange erhalten wurde, nicht wieder in ihre Nulllage zurück. Der Ausschlag vermehrte sich bei erhöhter Temperatur, während die Ladungserscheinungen sichtlich abnahmen. Bei 80° C. ging die Nadel auf 3°, bei 120° auf 7° und endlich bei 200° bis auf 7°,5.

Eine gröfsere Ablenkung konnte durch stärkere Erhitzung des Quecksilbers nicht erhalten werden. Bei Ausschlufs des Glases aus der Ableitung, also bei unmittelbarer Metallverbindung des ersten Conductors mit dem Multiplicatordraht, betrug der Ausschlag der Nadel ebenfalls 7°,5. Man sieht hieraus, dafs bei Temperaturen über 100° fast die ganze Menge der entwickelten Electricität durch das Glas geleitet worden war. Die zur Ueberwindung des Leitungswiderstandes des Glases erforderliche Kraft, die electrische Spannung auf der Oberfläche des Conductors, war bei diesen verschiedenen Temperaturen begreiflicher Weise nicht gleich. Als das Thermometer im Quecksilber 100° zeigte, liefsen sich durch Annäherung einer kleinen Metallkugel noch Funken von 3mm Schlagweite aus dem Conductor ziehen. Bei Temperaturen über 120° verschwand der Funkenübergang gänzlich. Bei 180° nahm ein entfernt stehendes, durch einen Metalldraht mit dem Conductor verbundenes, sehr empfindliches Goldblattelectrometer ohne Beihülfe des Condensators kaum noch eine Ladung an, und in der Nähe des Siedpunktes des Quecksilbers konnte dasselbe Instrument selbst unter Beihülfe des Condensators nicht mehr geladen werden. Diese Verhältnisse entsprechen ganz dem bei zunehmender Temperatur sich vermindernden Leitungswiderstande des Glases.

In Folge der Leichtigkeit, womit erhitztes Glas die Electricität durchliefs, wurde es möglich, die den verschiedenen Erwärmungsgraden entsprechenden Leitungswiderstände zu messen. Der hierzu benutzte Apparat war der vorher beschriebene; das geschlossene Ende des ausgewählten Glasrohrs war fast genau kugelförmig abgerundet; die Höhe der inneren Quecksilbersäule nach Einsenkung des Thermometers wurde sorgfältig gemessen und vor dem Beginne des Versuchs der innere und äufsere Quecksilberspiegel genau in gleiche Höhe gestellt. Mittelst eines Korks, der das Rohr

umschlofs und in die Mündung des äufseren Quecksilberbehälters pafste, liefs sich dann die gewünschte Stellung leicht sichern.

Die Erwärmung geschah mittelst einer Argand'schen Lampe, über deren Glasschornstein der Apparat isolirt aufgestellt war. Die Wärmeentwicklung dieser Lampe, deren Docht mittelst einer Schraubenbewegung die kleinsten Verrückungen zuliefs, war hinreichend grofs, um bei der beschriebenen Anordnung das Quecksilber bis zu seinem Siedpunkte erhitzen zu können, während zugleich die Feststellung beliebiger niedrigerer Temperaturen bequemer als mit der Spiritusflamme zu bewerkstelligen war.

Das Quecksilber war rein, trocken und wurde überdiefs noch in dem schon zusammengesetzten Apparate ausgekocht, um dadurch eine möglichst innige Berührung zwischen Glas und flüssigem Metall zu erzielen. Die Verbindung nach Aufsen war wie vorher durch Platindrähte, welche in das Quecksilber tauchten, hergestellt.

Dieser Apparat bildete zugleich mit der sehr empfindlichen Tangentenbussole den Schliefsungsbogen eines einzigen Daniell'schen Paares. Letzteres für sich durch die Tangentenbussole geschlossen, bewirkte eine feste Ablenkung von 79°.

Aus einigen vorläufigen Versuchen hatte sich ergeben, dafs während des Durchgangs des Stroms durch das Glas die Galvanometernadel immer nur vorübergehend eine feste Ablenkung annahm, bald aber langsam gegen Null hin zurücksank, ganz so wie es geschieht, wenn eine Flüssigkeit zwischen Platinplatten in den Kreis einer galvanischen Kette von geringer Triebkraft eingeschaltet wurde. In dem letzteren Falle ist die Erscheinung eine Folge der Polarisation, d. h. eine Folge der Wirksamkeit einer allmälig sich entwickelnden electrischen Gegenkraft. Augenscheinlich hatte auch der Glas-

apparat eine Ladung, entgegengesetzt der electromotorischen Kraft der Kette, angenommen; denn wenn man seine Endpunkte, nach Ausschluſs des Daniell'schen Paares, mit dem Multiplicatordrahte verband, so entstand ein vorübergehender Ausschlag im entgegengesetzten Sinne des ursprünglichen. Um diesem störenden Einflusse möglichst begegnen zu können, muſste man sich darauf beschränken, immer nur die ersten Ausschläge der Nadel zu messen. Weil aber schon während dieser kurzen Zeit die Gegenkraft sich, obschon in sehr geringem Grade, zu entwickeln begann, so wurde die Vorsicht gebraucht, den Strom einmal von innen nach auſsen, dann in umgekehrter Richtung, durch das Glas gehen zu lassen, und von den beiden beobachteten Ausschlägen das Mittel zu nehmen. Der Unterschied betrug zuweilen nur einige Zehntel, ging aber bei den stärkeren Ablenkungen auch bis zu 1°,5 und bei einem Versuche selbst bis zu 2°. Wenn sich gröſsere Verschiedenheiten bei zusammengehörigen Ausschlägen zeigten, wurden die betreffenden Versuche verworfen.

Durch eine besondere Versuchsreihe war ferner ausgemittelt worden, daſs aus den ersten Ausschlägen, so lange dieselben 40° nicht überschreiten, durch Multiplication mit 0,74 die entsprechende feste Ablenkung mit befriedigender Genauigkeit abgeleitet werden konnte.

Mit Hülfe der so bestimmten Ablenkungen, sowie der nach dem Ohm'schen Gesetze sich ergebenden Gleichungen:

$$r \operatorname{tng} 79° = K \text{ und } (L + r) \operatorname{tng} \beta = K$$

sind die Leitungswiderstände des Glases bei verschiedenen Temperaturen berechnet worden. L bedeutet hier den gesuchten Widerstand, r den bekannten des Multiplicatorgewindes, welcher so groſs ist, daſs der eines Daniell'schen Paares und selbst mehrerer Paare dagegen verschwindet; β ist

die feste Ablenkung der Nadel, K die Kraft eines Daniell'schen Paares. Aus diesen Gleichungen wurde abgeleitet

$$L = r \frac{\text{tng } 79^\circ - \text{tgn } \beta}{\text{tng } \beta}.$$

Die Beobachtungen und die daraus berechneten Leitungswiderstände sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Temperatur des Quecksilbers im Rohr	Erster Ausschlag α	Feste Ablenkung $\beta = 0,74\ \alpha$	L
244 bis 245°	1,8	1,33	215,2 . r
255°	3,3	2,44	119,7 . r
269 bis 270°	6,2	4,59	63,1 . r
283°	12,0	8,88	31,9 . r
293 bis 294°	17,65	13,06	21,2 . r
296°	19,15	14,15	19,4 . r
297°	19,85	14,69	18,6 . r
300°	21,8	16,13	16,8 . r
318°	23,95	17,72	15,1 . r
320 bis 323°	25,0	18,5	14,4 . r
345 bis 350°	31,8	23,53	10,8 . r.

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen das Verhältnifs, in welchem der Widerstand sich vermindert. Wählte man diese Zahlen zu Ordinaten einer krummen Linie, als deren Abscissen man die in arithmetischer Folge wachsenden Temperaturen genommen hatte, so fand es sich, dafs die so gebildete krumme Linie anfangs sehr steil abfiel, dann aber assymptotisch gegen die Abscissenaxe verlief. Aus den Zahlenangaben der vorstehenden Tafel ist durch Interpolation die folgende Tafel berechnet worden, in welcher, wie sich von selbst versteht, die aufserhalb der Beobachtungsgrenzen liegenden Werthe nur die Bedeutung wahrscheinlicher Annäherungen haben können.

Temperatur des Glases in Graden C.	Leitungswiderstand
200°	2582,0 . r
250°	158,3 . r
300°	16,8 . r
350°	11,8 . r
400°	8,4 . r.

Der Widerstand r des Multiplicatordrahts ist übereinstimmend mit dem eines Silberdrahts von 345440 Meter Länge bei 1,5 Millimeter Dicke*).

Die Aufsenfläche des Glasrohrs umschliefst, so weit das Quecksilber reicht, einen cylindrischen Raum mit kugelförmiger Abrundung von genau 10^{mm} Halbmesser und 65^{mm} Höhe vom tiefsten Punkte (dem Scheitel der Krümmung) bis zum Spiegel des Quecksilbers. Die auf beiden Seiten vom Quecksilber bespülte Glasschicht hat demnach 4082 Quadratmillimeter Flächeninhalt, und der ganze von der Aufsenfläche des Glases und dem Spiegel des Quecksilbers begrenzte Raum 19342 Cubikmillimeter körperlichen Inhalt. Der vom Quecksilber ausgefüllte Raum, aus dem Gewichte dieses Metalls abgeleitet, beträgt 16369 Cubikmillimeter. Der Unterschied beider Zahlen giebt den räumlichen Inhalt der Glaswand, deren mittlere Dicke hiernach 0,73 Millimeter beträgt.

Aus diesen Daten liefse sich der absolute Leitungswiderstand des Glases auf denjenigen des Silbers zurückführen. Ich habe diese Rechnung vorläufig nicht ausgeführt, weil das Resultat derselben nur durch die Vergleichung des bezüglichen Verhaltens verschiedener Glassorten ein wissenschaftliches Interesse gewinnen kann.

Electrische Polarisation des Glases.

Es ist schon erwähnt worden, dafs das auf beiden Flächen mit Quecksilber bedeckte Glas, wenn es während einiger Zeit den electrischen Strom durchgelassen hatte, eine selbstständige, der der Stromkraft entgegengesetzte electromotorische Kraft erhielt, wodurch sowohl auf das Galvanometer wie auf das Goldblattelectrometer eingewirkt werden konnte. Es lag nahe, diese Erscheinung als eine Art von Ladung,

*) Diese Annalen LXXXVI, 28.

ähnlich der des Condensators, zu betrachten. Dem entsprach auch das baldige Verschwinden dieser electrischen Thätigkeit, wenn beide Quecksilberbelegungen durch einen guten Leiter verbunden wurden. Bei näherer Untersuchung zeigten sich aber Beziehungen, die nicht geeignet waren, jene Annahme zu rechtfertigen.

Wenn man die beiden Metallbelegungen eines electrischen Verdichtungsapparates zwischen die Pole einer galvanischen Kette bringt, so genügt bekanntlich eine nur augenblickliche Berührung, um das Maximum der electrischen Ladung hervorzubringen, und dieses Maximum steigt fast proportional mit der Stärke der Kette. Ganz so verhält sich auch das auf der innern und äufsern Fläche mit Quecksilber belegte Glasrohr, so lange niedrige Temperaturen eingehalten wurden. Bei dem erhitzten Glase traten, wie sich aus den folgenden Versuchen ergiebt, sehr bemerkenswerthe Abweichungen hervor.

Die eine Quecksilberbelegung wurde mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pole einer Bunsen'schen Kette von 3 Paaren in Verbindung gesetzt. Hierdurch wurde bei 16° C. eine Ladung bewirkt, welche, nach Ausschlufs der Bunsen'schen Kette, auf den Condensator des Goldblattelectrometers übertragen, eine Divergenz der Goldblättchen von 1 Zoll hervorbrachte. Diefs entsprach dem Maximum der Wirkung durch drei Paare. Bei 50° Temperatur des Glases betrug dieses Maximum unter sonst ganz gleichen Umständen 4 Linien, bei 100° nur 1 Linie und bei 300° sank es auf weniger als ½ Linie herab, wiewohl eine kleine Divergenz noch deutlich sichtbar blieb. Ungeachtet dieser grofsen Abnahme in der Stärke der Ladung war bei dem erhitzten Glase eine kurz dauernde Verbindung mit den Polen der Kette bei weitem nicht hinreichend, um das Maximum der Ladung zu erzielen; hierzu wurde vielmehr eine, lange Zeit (mehrere Minuten) andauernde Einwirkung erfordert. Einmal

hervorgebracht, waren dagegen die Ladungen viel dauernder, als die bei gewöhnlicher Temperatur durch augenblickliche Berührung erzeugten. Sie zeigten sich kräftig genug, um die Nadel der Tangentenbussole abzulenken, wenn die Ableitungsdrähte nach Entfernung der galvanischen Kette mit den Enden des Multiplicatordrahts verbunden wurden. Dabei bemerkte man eine mit der Temperatur des Glases zunehmende Stärke der Ausschläge, ungeachtet nach den so eben erwähnten Erfahrungen die Triebkraft sich bei steigender Temperatur vermindert haben mufste. Bei gewöhnlicher Temperatur, wo doch die Spannung bei weitem am gröfsten war, konnte gar keine Wirkung auf die Nadel wahrgenommen werden.

In der folgenden Tafel finden sich einige Angaben des ersten Ausschlags der Nadel, welcher erhalten wurde, je nachdem 1, 2 oder 3 Bunsen'sche Paare so lange eingewirkt hatten, bis keine Zunahme in der Stärke der Ladung mehr wahrgenommen werden konnte. D. h. man beobachtete von Zeit zu Zeit, und zwar nach immer längeren Zeitintervallen, die Wirkung auf die Nadel, und schlofs auf den Eintritt des Maximums, wenn nach mehreren Beobachtungen keine Zunahme mehr stattgefunden hatte. Diejenigen Zahlen der drei letzten Spalten, welche in derselben wagerechten Linie stehen, beziehen sich auf gleiche Temperatur, deren Höhe in der ersten Spalte angeführt ist.

Temperatur C°	Stärke der Kette		
	1 Paar	2 Paare	3 Paare
230°	1,1	1,1	1,2
257°	3,5	3,5	3,5
281°,5	9,0	10,2	10,4
300°	14,6	18,0	20,9
310°	19,5	22,4	23,4.

Der Ausschlag vermehrt sich mit der Temperatur, wächst aber sehr langsam durch Vermehrung der Anzahl galvanischer

Elemente, so dafs z. B. der Unterschied der durch eine Kette von zwei und eine von drei Paaren bewirkten Ladung erst bei einer Temperaturhöhe von 300° deutlich hervortrat.

Dieses Verhalten führte zu der folgenden Methode, die Gröfse der Ladung, welche das mit Quecksilber belegte Glas bei verschiedenen Temperaturen und unter dem Einflusse derselben electromotorischen Kraft annehmen konnte, zu messen.

Mehrere Elemente, z. B. 3 oder 4, mit dem Glasapparate und zugleich mit der Tangentenbussole zur Kette geschlossen, bewirken einen gewissen Ausschlag der Nadel und endlich, wenn die electrische Ladung des Glases ihr Maximum erreicht hat, eine *feste Ablenkung*, abhängig von der Kraft nK der Kette, der Gegenkraft x, die im Glase entwickelt worden, und dem Leitungswiderstand L. Letzterer konnte als eine nur mit der Temperatur veränderliche Gröfse betrachtet werden, gleichgültig aus wie vielen Gliedern die galvanische Kette zusammengesetzt wurde, weil der Widerstand derselben gegen den des Multiplicatordrahts und des Glases völlig verschwindend war. Indem man nun ferner, obigen Erfahrungen gemäfs, die Annahme machte, dafs der Werth von x sehr wenig geändert werde, ob nun die wirkende galvanische Kette aus n oder aus $(n+1)$ Paaren zusammengesetzt sei, entstanden für je zwei Versuche bei gleicher Temperatur, aber ungleicher electromotorischer Kraft, Gleichungen von folgender Gestalt:

$$\operatorname{tng} \beta = \frac{nK - x}{L}; \quad \operatorname{tng} \beta' = \frac{(n+1)K - x}{L},$$

aus welchen folgt:

$$x = -\frac{n \operatorname{tng} \beta' - (n+1) \operatorname{tng} \beta}{\operatorname{tng} \beta - \operatorname{tng} \beta'} K.$$

Dieses Verfahren zur Bestimmung von x, wenn es auch eine absolute Genauigkeit nicht gewähren konnte, liefs doch in unzweifelhafter Weise die Aenderungen erkennen, welche

x bei verschiedenen Temperaturen und unter übrigens ganz gleichen Umständen erfährt.

Unter verschiedenen Beobachtungsreihen, welche alle zu demselben Resultate geführt haben, mag es genügen, nur die folgende hier anzuführen :

Temperatur C°	Feste Ablenkung, bewirkt durch		
	4 Paare	3 Paare	x
205°	0,6	0,2	2,800 . K
226	2,1	1,3	1,510
250	6,5	4,2	1,180
264	14,0	9,4	1,020
284	28,0	19,8	0,903
350	53,3	44,2	0,366.

Diese Versuche bestätigen die frühere, aus electroscopischen Beobachtungen gezogene Folgerung : dafs die Ladungserscheinung des Glases bei steigender Temperatur abnehme.

Diese Abnahme der Intensität oder des Spannungseffectes der Ladung, während doch gleichzeitig die Menge der von beiden Seiten des Glases ableitbaren Electricität zugenommen hat, ist ganz unvereinbar mit der Vorstellung einer Ladung nach Art derjenigen einer Leidner Flasche, nämlich einer Verdichtung der entgegengesetzten Electricitäten auf beiden Seiten des Glases. Die Erscheinung ergiebt sich aber sogleich als eine natürliche und nothwendige Folge, wenn man von der Annahme ausgeht, dafs das in der Hitze erweichte Glas, ähnlich wie ein flüssiger Leiter unter gleichen Umständen, eine Polarisation, d. h. eine chemische Veränderung an seiner Oberfläche erfahren hat. Denn da für gleiche Temperaturunterschiede der Leitungswiderstand schneller abnimmt als x, so ist es einleuchtend, dafs der durch letzteres bewirkte Strom, der Polarisationsstrom, mit der Temperatur zunehmen mufs.

Wenn das Quecksilber auf beiden Seiten des Glases den Siedpunkt erreicht hatte, konnte eine Polarisation von hin-

länglicher Stärke erhalten werden, um Ströme von 50 bis 60° erstem Ausschlage in Bewegung zu setzen. Diese Wirkung konnte schon durch den polarisirenden Einflufs von drei oder vier Bunsen'schen Paaren, durch eine stärkere Kette aber in viel kürzerer Zeit erreicht werden.

Die bis zur gröfsten Stärke gesteigerte Polarisation haftete, selbst bei geschlossener Kette, sehr hartnäckig. Wurde derselben der Strom einer galvanischen Kette nur auf einige Augenblicke entgegengesetzt, so zeigte es sich häufig, dafs die bereits eingetretene entgegengesetzte Polarisation, wenn man die Kette geschlossen liefs, der früheren nach kurzer Zeit wieder weichen mufste. D. h. die Nadel, nachdem sie eine Schwankung nach der andern Seite des Theilkreises gemacht hatte, bewegte sich dann wieder durch die Nulllage im Sinne der früheren Polarisation.

War das Glas bis zum Maximum polarisirt, so erhielt sich dieser Zustand in der offenen Kette fast unverändert, selbst wenn das Quecksilber auf beiden Seiten des Glases Stunden lang auf dem Siedpunkte gelassen wurde.

Liefs man das beim Siedpunkte des Quecksilbers zum Maximum polarisirte Glas erkalten, ohne die Kette zu schliefsen; erhitzte man dann nach Verlauf einer oder auch mehrerer Stunden wieder zum Sieden und schlofs jetzt erst die Kette, so zeigte sich ein Strom von gleicher Stärke, wie unmittelbar nach bewirkter Polarisation. Diefs fand statt, ungeachtet das *erkaltete* Glas durch Vermittlung seiner beiden Quecksilberbegrenzungen geschlossen, keine Spur eines Stromes lieferte und auch nicht entladen werden konnte. Doch wurde der Condensator nach längerem Schliefsen (5 Minuten) merklich, wenn auch schwach geladen.

Noch auffallender zeigt der folgende Versuch, dafs die der Polarisationserscheinung entsprechende Veränderung des Glases demselben sehr fest anhängt und wahrscheinlich auch

in die Tiefe eindringt. Das bei der Siedhitze des Quecksilbers polarisirte Glasrohr wurde nach dem Erkalten von seinen Quecksilberbelegungen ganz befreit, die innere und äufsere Glasfläche mit Salpetersäure gereinigt, mit destillirtem Wasser gewaschen und über der Spiritusflamme getrocknet. Als man das Glasrohr nachher ganz so wie früher in Quecksilber tauchte, auch wieder von demselben flüssigen Metalle hineingofs, von Neuem bis zum Siedpunkt erhitzte und eine Schliefsung durch den Galvanometerdraht bewirkte, zeigte sich im Sinne der früheren Polarisation noch immer ein Ausschlag von 30° und dann ein sehr langsames Zurückweichen der Nadel.

Electrische Ketten, in welchen Glas die Rolle des feuchten Leiters übernimmt.

Da das Glas Zustände annehmen kann, in welchen es, auf beiden Seiten mit Quecksilber bedeckt, die Fähigkeit besitzt, Electricität nach bestimmter Richtung in Bewegung zu setzen; so kann es nicht auffallen, dafs ein solches Verhalten zuweilen auch zufällig, d. h. ohne äufseres Zuthun bei dem Glase angetroffen wird. In der That befanden sich verschiedene der von mir angewendeten Glasröhren schon bei der ersten Benutzung und ohne vorher einem electrischen Strome ausgesetzt gewesen zu sein, nicht ganz im electrischen Gleichgewichte, so dafs bei der Erhitzung bis zum Sieden des Quecksilbers zuweilen ziemlich starke Ströme entwickelt werden konnten. Diese Erscheinungen liefsen sich nicht blofs als thermoelectrische auffassen, denn in manchen Fällen ging, bei übrigens ganz gleicher Behandlung, der Strom vom inneren Quecksilber zum äufsern, in andern Fällen gerade umgekehrt. Auch verlor sich diese electrische Störung, wenn bei fortdauernder Erhitzung beide Quecksilberbelegungen durch einen Metalldraht verbunden wurden.

Wenn man in dem Quecksilber des Rohrs, oder auch in in der umgebenden Quecksilbermasse, Zink auflöste, so erhielt die electrische Bewegung eine im Voraus bestimmbare Richtung, welche im positiven Sinne von dem reinen Quecksilber ausging. Diefs liefs sich sowohl electroscopisch wie mit der Galvanometernadel nachweisen. Blieb die Kette dauernd geschlossen, so verminderte sich allmälig die Stromstärke, ohne dafs jedoch die Nadel ganz auf Null zurückging. Durch die polarisirende Einwirkung eines einzigen Bunsen'schen Elementes war es möglich, die Richtung des Stroms beliebig zu drehen. Indessen ging die Nadel, wenn sie in Folge vorhergegangener Polarisation anfangs im entgegengesetzten Sinne abgelenkt wurde, nach und nach immer wieder auf die Seite der ursprünglichen Erregung zurück. Doch stellte sich die anfängliche Stärke der letzteren selbst in der offenen Kette nicht wieder von selbst her.

Eine electroscopisch wirksamere Kette wurde erhalten, wenn das Glasrohr Quecksilber oder flüssiges Zinkamalgam enthielt und aufserhalb mit scharf ausgetrocknetem Braunstein- oder Kohlenpulver umgeben wurde, das man, um die Berührungspunkte zu vermehren, um das Rohr herum möglichst fest stampfte. Der Condensator empfing von dem Quecksilber oder dem Amalgam negative, von dem Braunstein und der Kohle positive Electricität. Der electrische Strom ging also von dem Amalgam durch das Glas zum Braunstein und sofort durch den Multiplicatordraht zurück, ganz so wie es sein mufste, wenn Wasser an die Stelle des Glases gebracht worden wäre. Wenn man beide Belegungen des Glases längere Zeit mit den Condensatorplatten in Verbindung liefs, so entwickelte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Ladung. Dieselbe wurde jedoch durch Erhitzen des Apparates sehr beschleunigt und auch verstärkt. Wirkungen auf die Nadel

der Tangentenbussole erfolgten wegen des sehr vermehrten Leitungswiderstandes nur bei starker Erhitzung.

Electrische Ketten ähnlicher Art, bei welchen sich das Braunsteinpulver im Innern des Rohrs, das Quecksilber aufserhalb befand, zeigten ein ganz ähnliches Verhalten. Die positive Electricität ging auch jetzt in der Richtung vom Quecksilber durch das Glas zum Braunstein.

Wenn anstatt des Braunstein- oder Kohlenpulvers ein Platindraht oder auch ein Silberdraht mit dem heifsen Glase in Berührung kam, und wenn dieses auf der andern Seite vom Quecksilber umgeben war, so leitete der Draht ganz so, wie vorher das Pulver, positive Electricität zu dem Condensator. War es ein Zinkdraht mit sehr reiner Metalloberfläche, so wurde die Richtung der Ladung umgekehrt. Zink mit oxydirter Oberfläche gab keine sichere Ladung. Oberflächlich oxydirte Drähte von Kupfer oder Eisen verhielten sich ähnlich wie Platin.

Das zwischen Braunstein oder Kohle und Quecksilber eingeschlossene Glas konnte in ähnlicher Weise, wie das auf beiden Seiten von Quecksilber begrenzte Glas, die Polarisation erfahren. Eine frisch zusammengesetzte Braunstein-Glas-Quecksilberkette, über der Lampe auf 320° erhitzt, dann unmittelbar durch die Tangentenbussole geschlossen, bewirkte eine gröfste Ausweichung der Nadel von 17°,4. Als ein Bunsen'sches Element in derselben Richtung in die Kette eingeschlossen wurde, entstand ein Ausschlag von 54°. Die Glaskette hierauf wieder für sich geschlossen, betrug der Ausschlag nur 15° und sank nach etwa 10 Minuten auf eine feste Stellung der Nadel von 5°. Die eingetretene Polarisation des Glases widersetzte sich also augenscheinlich der von dem Braunstein und Quecksilber abhängigen Erregung, deren Effect dadurch vermindert wurde. Durch Polarisation des Glases im entgegengesetzten Sinne konnte dieser Wider-

leicht beseitigt und sogar die ursprüngliche Wirksamkeit der Kette bedeutend verstärkt werden.

Die Ausschläge 17°,4 und 54° der Nadel entsprechen den festen Ablenkungen 13° und 38°,9. Da der Leitungswiderstand in beiden Fällen ungefähr derselbe war, so verhalten sich die Tangenten dieser Bögen wie die electromotorische Kraft der Glaskette zu der Summe dieser Kraft und derjenigen eines Bunsen'schen Paares. Man findet hieraus die Kraft der Braunstein-Glas-Quecksilber-Kette = 0,403 K, wenn K diejenige eines Bunsen'schen Paares bedeutet. Dieses Verfahren ist bei anderen Temperaturen nicht angewendet worden, weil es, wegen des grofsen Einflufses der Polarisation, zur Erzielung vergleichbarer Resultate kaum führen konnte.

Da es gleichwohl von Interesse schien, den Einflufs der Temperaturveränderungen auf die Kraft electrischer Ketten, in welche Glas als Bestandtheil eingeht, wenigstens annähernd kennen zu lernen, so wurde der folgende Versuch angestellt.

Ein Glasrohr, einige Zoll hoch mit Zinkamalgam gefüllt, stand in einem weiteren Glasbehälter, in welchem es mit Braunstein umgeben war. Sowohl von diesem wie von dem Amalgam führten Platindrähte nach aufsen. Nachdem sich der Apparat bis zu 100° erwärmt hatte, wurden die Drahtenden mit den Condensatorplatten (stark übergoldete Messingplatten) des Bennet'schen Electrometers verbunden. Nach etwa 30 Secunden war das Maximum der Ladung erreicht, wodurch eine Divergenz der Goldblättchen von 5,5 Linien entstand. Dieser Versuch wurde bei fortwährend steigender Temperatur von Zeit zu Zeit wiederholt. Der Ausschlag vermehrte sich nicht merklich, selbst als die Erhitzung bis zu 320° gestiegen war. Nur darin zeigte sich ein Unterschied, dafs bei den höheren Temperaturen eine augenblickliche Berührung genügend war, um den Condensator so stark wie möglich zu laden.

Das von dem Braunsteinpulver ausgehende Drahtende wurde jetzt auf ein festes Stück Braunstein gelegt, während ein Zinkdraht, von demselben Braunsteinstücke nur durch feuchtes Löschpapier getrennt, die Leitung zu der unteren Condensatorplatte vollendete. Die obere Platte blieb wie früher in Verbindung mit dem Amalgam. Bei dieser Anordnung war also eine einfache galvanische Kette, Braunstein-Wasser-Zink, der Glaskette entgegengesetzt.

Beide einander entgegenwirkenden Kräfte unterschieden sich übrigens nur dadurch, dafs bei der einen Wasser, bei der andern Glas zwischen Zink und Braunstein eingeschlossen war. Der Condensator nahm keine wahrnehmbare Ladung an, wie lange und bei welcher Temperatur, zwischen 100 bis 320°, man auch die Verbindung erhalten mochte. Nur mit Hülfe eines sehr empfindlichen Säulenelectroscops verrieth sich eine Spur von — E der untern Condensatorplatte, also ein sehr geringes Uebergewicht der Wasserkette. Als letztere für sich den Schliefsungsbogen des Condensators bildete, entstand eine Ladung, welche die Goldblättchen um 5,5 Linien auseinander trieb. Beide Ketten zeigten also fast gleiche electromotorische Kraft. Da es nun gewifs ist, dafs ein Theil dieser Kraft bei der Wasserkette davon herrührt, dafs die Differenz der Einwirkung des Braunsteins und Zinks auf das Wasser einer negativen Ladung des Zinks gleichgesetzt werden kann, so folgt, dafs das Zink oder sein Amalgam auch von dem Glase eine negative Ladung erhalten haben mufste. — Es ergiebt sich ferner aus diesen Versuchen, dafs die Stärke der electrischen Erregung des Glases durch Braunstein und Zink innerhalb der angegebenen Grenzen von der Temperatur unabhängig ist, oder wohl richtiger: dafs die etwa vorhandenen Schwankungen zu gering waren, um bei den angewendeten Hülfsmitteln mit Deutlichkeit hervortreten zu können.

Man weifs längst, dafs das Glas auch bei gewöhnlicher Temperatur durch die Berührung mit Metallen positiv electrisch wird, sowie, dafs diese electrische Erregung durch die leicht oxydirbaren Metalle oder ihre Amalgame die gröfste Intensität erreicht. Wir sehen nun, dafs dieselbe Kraft, welche bei gewöhnlicher Temperatur und so lange das Glas ein Isolator ist, dasselbe befähigt, sich unter Vermittlung der Reibung mit Electricität von starker Spannung zu beladen, dafs dieselbe Kraft electrische Ströme in Bewegung zu setzen vermag, sobald das Glas durch Erhöhung seiner Temperatur in einen Leiter verwandelt worden ist.

Es gelingt ohne Schwierigkeit, auch zusammengesetzte electrische Ketten zu bilden, in welchen der flüssige Leiter durch Glas vertreten ist. Vergoldete Messingscheiben, rein gescheuerte Zinkscheiben und dünne Glasscheiben wurden in gleichbleibender Ordnung aufeinandergeschichtet. An der ersten vergoldeten Scheibe, sowie an derjenigen, welche die zehnte Glasscheibe bedeckte, waren Platindrähte befestigt, welche die Poldrähte dieser kleinen, nur 4 Centimeter hohen Säule bildeten. Beide Endflächen derselben wurden mit mehreren dicken Glasplatten belegt, zwischen Backen von Holz zusammengeschraubt und in horizontaler Lage aufgestellt, so dafs alle 10 Paare gleichmäfsig dem heifsen Luftstrom der argantischen Lampe ausgesetzt werden konnten.

Mit dieser Säule, wenn man ihrer Einwirkung Zeit liefs, konnte der Condensator schon bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 3 bis 4 Linien Spannung der Goldblättchen geladen werden. Waren die Scheiben heifs geworden, so stieg die Spannung, nach einer Schliefsung des Condensators von wenigen Secunden, bis zur Divergenz von wenigstens 14 Pariser Linien. Die Gröfse dieser Ladung nahm mit der Anzahl wirksamer Paare sehr deutlich und stufenweise ab. Eine solche Säule, im December 1853 zusammengesetzt und öfter

benutzt, hatte nach fast 5 Monaten nicht das Geringste ihrer anfänglichen electroscopischen Kraft eingebüfst.

Es darf hier nicht unbemerkt bleiben, dafs der Academiker Ritter in München, freilich von ganz andern Gesichtspunkten ausgehend, schon im Jahr 1802 Glasplatten als Zwischenleiter zwischen Zink und Kupfer in der electrischen Säule angewendet hat.

Thermoelectrische Wirkungen des Glases.

Wenn auch, wie aus den vorstehenden Untersuchungen wahrscheinlich wurde, die von der Temperatur abhängige Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft, welche Glas in Berührung mit andern Körpern ausübt, nicht sehr grofs seyn kann, so ist man dennoch im Stande, mit Hülfe empfindlicherer Instrumente, eine derartige Abhängigkeit unzweifelhaft nachzuweisen.

In ein auf beiden Seiten offenes Glasrohr, gerade oder gebogen, und von beliebiger Weite, wurden zwei Platindrähte eingeschoben, so dafs sie im mittleren Theile des Rohrs in etwa 4 Linien Abstand von einander die Glaswand berührten. Das Rohr wurde hierauf in die Spiritusflamme gehalten, so dafs die Gegend des einen Platindrahts vorzugsweise den Eindruck der Hitze empfing, die Gegend des andern Drahts aber nur durch die fortgeleitete Wärme daran Antheil nehmen konnte.

Bald bemerkte man eine Störung des electrischen Gleichgewichtes und eine electrische Bewegung in der Richtung von der heifsesten Berührungsstelle durch das Glas zu der weniger heifsen. Diese Wirkung konnte sowohl mit Hülfe des Condensators und Säulenelectroscops, als auch mit der astatischen Galvanometernadel nachgewiesen werden. Der Strom verminderte sich und verschwand, wenn das Glas zwischen beiden Drahtenden erhitzt wurde, seine Richtung

kehrte sich um, wenn die Spitze der Flamme noch weiter nach der andern Seite gerückt wurde.

Häufig schmolz der eine oder der andere Draht oder auch beide an dem Glase an. Diefs hatte aber keinen Einflufs auf die Richtung der electrischen Erregung. Selbst wenn beide Drähte ganz in die Glasmasse eingeschmolzen und, so weit die Einwirkung der Hitze reichte, mit Glas umschlossen waren, blieb, wie Le Roux*) zuerst gezeigt hat, die Richtung des Stroms von denselben Bedingungen wie vorher abhängig.

Eben so war es ohne Einflufs, wenn die Drahtenden anstatt mit der inneren Glasfläche, nunmehr mit der äufseren in Berührung standen, im Uebrigen ganz so wie vorher verfahren wurde.

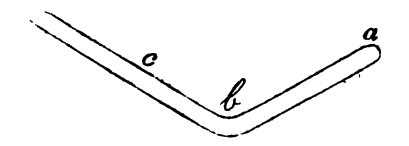
Bei einem folgenden Versuche wurden die Platindrähte in enge, am einen Ende geschlossene Röhren bis ans zugeschmolzene Ende geschoben, dann beide Berührungsstellen von Glas und Metall entweder in der Flamme, oder auch in dem heifsen Luftstrom darüber erhitzt, doch ungleichzeitig, so dafs das eine Glas eine höhere Temperatur annehmen mufste, als das andere. Die electrische Bewegung ging stets vom stärker zum weniger stark erhitzten Glase. Diefs war der Fall, mochten nun beide Röhren einander bis zur Berührung genähert, oder durch eine Schicht heifser Gase getrennt seyn.

Silberdraht zeigte dasselbe Verhalten, wie Platindraht. Ebenso Kupfer, Eisen, Zink, wenn die aus diesen Metallen gebildeten Drähte an den Berührungsstellen mit dem Glase zuvor oberflächlich oxydirt worden waren. Das Verhalten dieser und anderer leicht oxydirbarer Metalle ist wahrscheinlich auch bei reiner Oberfläche nicht abweichend. Nach dem beschriebenen Verfahren liefs sich jedoch hierüber nicht mit Sicherheit entscheiden.

---

*) Compt. rend. XXXVII, 500.

Um Kohle und Braunstein in dieser Beziehung zu untersuchen, wurden Glasröhren mit dem Pulver dieser Körper so weit angefüllt, dafs während der Erhitzung des unteren geschlossenen Endes das obere kalt blieb. Die Fortleitung von der Oberfläche des Pulvers geschah dann mittelst eingesenkter Drähte.



Quecksilber wurde trocken in trockene Glasröhren von der Form a b c gefüllt und darin aufs Sorgfältigste ausgekocht. Die Länge der Säule a b betrug 6 Zoll. Es leuchtet hiernach ein, dafs wenn das Ende a über der Argand'schen Lampe erhitzt wurde, hierdurch bei c, wo ein Platindraht eintauchte, keine Temperaturveränderung eintreten konnte. Quecksilber, Kohle, Braunstein verhielten sich übrigens wie Platin, mochten nun die damit gefüllten Glasröhren an zweien ungleich erhitzten Stellen in unmittelbarer Berührung stehen, oder durch eine heifse Luftschicht getrennt seyn.

Diese verschiedenen Körper, so ungleich die directe electromotorische Thätigkeit ist, welche sie bei der Berührung mit dem Glase ausüben mögen, zeigen doch in thermoelectrischer Beziehung ein sehr ähnliches Verhalten zum Glase. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs die Stärke ihrer electrischen Erregung bei zunehmender Temperatur, wenigstens bis zum Siedpunkte des Quecksilbers hin, ebenfalls zunimmt.

Die thermoelectrische Erregbarkeit des Glases durch Platin ist zuerst von Becquerel beobachtet worden. Das geschlossene Ende eines Glasrohrs stand innen und aufsen in Berührung mit Platin. Bei der Erhitzung in der Spiritusflamme entstand dann eine electrische Bewegung von der stärker erhitzten Aufsenfläche durch die Glaswand zu dem inneren Platindrahte.

Vor Kurzem hat Gaugain*) diesen Versuch wiederholt, aber in anderer Weise erklärt, indem er annahm, dafs die Störung des electrischen Gleichgewichts davon herrührte, weil der innere Platindraht von atmosphärischer Luft, der äufsere aber von den Gasen der Spiritusflamme umgeben war. Nun ist es zwar sehr leicht, den Beweis zu führen, dafs die Erhitzung durch eine Spiritusflamme nicht nothwendig ist zur Hervorbringung der Erscheinung, sowie, dafs der Versuch auch dann gelingt, wenn man unmittelbar vor der Schliefsung des electrischen Kreises die Flamme entfernt. Gaugain glaubte aber entscheidende Beweise für die Richtigkeit seiner Ansicht in den folgenden Thatsachen gefunden zu haben. Er brachte einige Tropfen Weingeist in das Glasrohr, welche erhitzt die Luft austrieben. Die Ursache des gestörten electrischen Gleichgewichtes war dadurch, wie er sagt, verschwunden. Er setzte ferner zwei geschlossene Glasröhren dicht neben einander in die Flamme, so dafs sie sich ganz gleichmäfsig erhitzen mufsten. In dem einen Rohr war der Platindraht nur mit Luft, in dem anderen mit Weingeistdampf umgeben. Es fand eine electrische Erregung statt, und zwar immer in der Art, dafs der im Luftrohr befindliche Platindraht positiv electrisch wurde.

Bei der Wiederholung des ersten dieser Versuche fand ich ebenfalls die electrische Wirkung durch das Einbringen von Weingeist in das Rohr sehr wesentlich verändert. Die Veränderung bestand aber gewöhnlich in einer mehr oder weniger deutlichen Umkehrung der Stromesrichtung, selbst wenn der äufsere Platindraht augenscheinlich stärker erhitzt war, als der innere.

Standen zwei Glasröhren mit Platindrähten neben einander in der Spiritusflamme, und war das eine Rohr zuvor mit

*) Compt. rend., XXXVII, 82.

Weingeist ausgespült worden, so fand ich die vorher angegebene Richtung der electrischen Erregung bestätigt. Der Platindraht in dem mit reiner Luft gefüllten Rohr war stets kräftig positiv, mochte nun das ihn enthaltende Rohr stärker, eben so stark, oder weniger als das andere erhitzt seyn. Doch schien im letzten Falle nach dem Urtheile des Electroscops die intensivste Erregung einzutreten.

Als hierauf beide Röhren mit Weingeist ausgespült wurden, bemerkte man bei gleichmäfsiger Erhitzung keine electrische Erregung. Dieselbe kam aber alsbald zum Vorschein, nachdem das eine Rohr mehr als das andere dem Eindrucke der Flamme ausgesetzt worden war. Der Strom ging vom heifseren Platin durch die Glasmasse zur weniger heifsen, und konnte, obschon die Erregung viel geringer war, als vorher, electroscopisch und galvanometrisch nachgezeigt werden.

Dieser Strom konnte nur die Folge einer thermoelectrischen Erregung seyn. Es wurde hiernach wahrscheinlich, dafs die von Becquerel und Gaugain beobachteten Erscheinungen die Resultate gemischter Einflüsse sind. Ueber die Natur dieser Einflüsse geben die folgenden Versuche Aufschlufs.

α) Ein isolirter Platindraht von 1^{mm} Dicke wurde quer durch die Flamme einer isolirten Spirituslampe gelegt, so dafs das aus der Flamme um einige Linien weit hervortretende Drahtende noch sichtbar glühend wurde. Ein zweiter isolirter Platindraht von 2^{mm} Dicke, ganz aufserhalb der Flamme aufgestellt, war so gerichtet, dafs sein eines Ende unmittelbar über dem Ende des ersten Drahtes stand, doch ohne dafs sich beide berührten. Die andern Enden beider Drähte führten zu den Condensatorplatten. Es ist klar, dafs in Folge dieser Anordnung beide Drahtenden von atmosphärischer Luft umgeben blieben, und dafs von dem dünneren, wenn er hinreichend stark erhitzt worden war, ein heifser, die Electricität leitender Luftstrom eine leitende Verbindung zwischen

beiden Drähten herstellen mufste. Alsbald erfolgte eine Ladung des Condensators von um so gröfserer Intensität, je stärker durch Vorrücken der Flamme das Ende des dünneren Drahts erglühte, vorausgesetzt immer, dafs der dickere Draht aufserhalb der Flamme blieb. Dabei wurde der letztere positiv electrisch und leitete das positive Fluidum zum Condensator. Platin wird, wie bekannt, durch Sauerstoff und Luft positiv electrisch erregt. Der beschriebene Versuch lehrt, dafs die Stärke dieser Erregung bei steigender Temperatur abnimmt.

Wenn bei weiterem Vorschieben der Flamme auch der dicke Draht in das Innere derselben gelangt, nahm die Ladung rasch ab und ging in die entgegengesetzte über, noch ehe der dünnere Draht ganz aus der Flamme herausgetreten war.

Wenn Platindrähte in den inneren, von Weingeistdämpfen erfüllten Raum der Flamme von unten eindringen, so dafs sie den äufsersten Saum nicht durchschneiden müssen, und wenn dabei der eine stärker erhitzt wird als der andere, so entsteht, wie ich bei einer früheren Gelegenheit gezeigt habe*), eine electrische Bewegung vom heifseren zum weniger heifsen, also ganz so, wie wenn sich beide in atmosphärischer Luft befanden.

β) In einem Glasrohr mit kugelförmiger Erweiterung wurde mittelst eines Korks ein dicker Platindraht so befestigt, dafs er nirgends das Glas berührte und auch vom geschlossenen Ende noch 1^{mm} entfernt blieb.

Die kleine Glaskugel erhitzte man über der Spiritusflamme bis zum Glühen und näherte von aufsen einen zweiten Platindraht. Es entstand eine electrische Bewegung vom äufseren Draht durch das Glas zum inneren, mochte nun ersterer am Rande der Flamme oder im Innern derselben bis zum Glühen erhitzt werden, mochte derselbe von der Glaskugel entfernt

*) Diese Annalen LXXX, 8.

gehalten, oder ihr bis zur Berührung genähert, ja daran angeschmolzen seyn.

Dieser Versuch unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur dadurch, dafs die ungleich erwärmten, von heifser Luft umspülten Platindrähte im letzteren Falle noch durch eine leitende Glasschicht getrennt waren. Diese Abänderung konnte also auf die Natur der thermoelectrischen Erregung zwischen Platin und Luft keinen Einflufs haben.

Treten die Platindrähte in Berührung mit dem Glase, so kommt eine neue Erregung hinzu, die jedoch (wie früher gezeigt wurde) mit der vorhergehenden gleiche Richtung hat. Diefs ist der Fall des Becquerel'schen Versuchs. Von einer Verstärkung der electroscopischen Wirkung war diese neue Erregung nicht begleitet. Sie hätte nur dann eintreten können, wenn, was nicht der Fall zu seyn scheint, die thermoelectrische Kraft von Platin zu Glas stärker wäre, als die von Platin zu Luft. Gleichwohl zeigte sich eine viel stärkere Wirkung auf die Galvanometernadel. Um die Eigenthümlichkeit dieses Versuchs durch einen andern zu beleuchten, der damit einige Aehnlichkeit hat, denke man sich eine trockene und eine nasse galvanische Säule mit den gleichartigen Polen verbunden. Die electroscopische Wirkung dieses Systems wird stärker seyn, als die von der nassen Säule allein abhängige. Die galvanometrische Wirkung wird die von der trockenen Säule allein zu erhaltende bei weitem übertreffen.

γ) Das Glasrohr des vorhergehenden Versuchs wurde mit Weingeist ganz angefüllt, das offene (durch den Kork, welcher den Platindraht hielt, nicht luftdicht geschlossene) Ende über Weingeist umgestürzt, und dadurch bei der Erhitzung des oberen kugelförmigen Ansatzes der in denselben eindringende Platindraht mit Weingeistdämpfen umgeben. Während die kleine Glaskugel, in die Mitte der Flamme getaucht, zum Glühen kam, hielt man den zweiten Platindraht

an den äufseren Rand der Flamme, so dafs er noch von Luft umgeben glühend wurde. Die Richtung der Erregung war jetzt die umgekehrte, d. h. sie ging vom inneren zum äufseren Drahte, selbst als der letztere augenscheinlich am stärksten erhitzt war. Ihre Stärke verminderte sich, wenn der Draht in die Flamme eindrang, und sank bei der Berührung des Glases zuweilen auf Null.

Ein electrischer Strom von gleicher Richtung, wie in dem oben beschriebenen Versuche, läfst sich auch ohne Dazwischenkunft des Glases erhalten, wenn das eine Ende eines Platindrahts in den inneren mit Weingeistdämpfen erfüllten Kern der Flamme eintaucht, das andere Ende am Rande der Flamme in der Luft erhitzt wird *). Diese Richtung ist derjenigen der thermoelectrischen Erregung des Platins durch Luft, Weingeistdämpfe oder Glas entgegengesetzt, wenn der im Weingeistdampfe erhitzte Draht eine niedrigere Temperatur besitzt, als der in der Luft erhitzte. Bei der von Gaugain gewählten Abänderung des Becquerel'schen Versuchs mufste daher die stärkste electroscopische Wirkung dann wahrgenommen werden, wenn der von Luft umgebene Draht der weniger erhitzte war.

Ueber das Quercitrin;

von *L. Rigaud.*

Aus der unter dem Namen *Quercitron* in den Handel kommenden Drogue, welche bekanntlich die gemahlene Rinde einer in Nord-Amerika einheimischen Eiche (Quercus tinctoria,

---

*) Diese Annalen LXXX, 9.

Familie der Amentaceen) ist und welche ausschliefslich zum Gelbfärben Verwendung findet, wurde zuerst von Chevreul der gelbe Farbstoff isolirt und mit *Quercitrin* bezeichnet. Längere Zeit nachher unterwarf Bolley denselben einer näheren Untersuchung *) und gab ihm, wegen seines Verhaltens als schwache Säure, den Namen *Quercitronsäure.*

Preifser, der zuletzt in einer Abhandlung: „Ueber die organischen Farbstoffe" **), einige Notizen über jenen Farbstoff publicirte, nannte ihn, zur Folge einer nicht haltbaren Theorie, als seyen die Farbstoffe, wie man sie aus den Farbhölzern darstellt, Oxydationsproducte zu Grunde liegender farbloser Stoffe, *Quercitrëin*, und bezeichnete den ursprünglichen farblosen Stoff, welchen er erhalten zu haben angiebt, mit *Quercitrin.*

Es schien nun von Interesse, den Farbstoff einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen und besonders der Einwirkung verdünnter Säuren mehr Aufmerksamkeit zu schenken, da der Arbeit Bolley's zu Folge Wahrscheinlichkeit vorhanden war (denn derselbe giebt an, dafs das Quercitrin mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure destillirt Ameisensäure liefert und bei einem Versuch zur Erhaltung einer Barytverbindung desselben das eingedampfte Filtrat ganz auffallend den Geruch nach gebranntem Zucker entwickele), dafs jener Körper ebenfalls zur Klasse der Glucoside gehöre, welch letzteres ich auch vollständig bestätigt fand. Wegen dieses Verhaltens scheint mir auch der ursprüngliche Namen Chevreul's, *Quercitrin*, der geeignetste, da derselbe gewissermafsen schon die Analogie mit Phloridzin, Aesculin und den übrigen hierhin gehörenden Bitterstoffen andeutet.

---

*) Ueber den gelben Farbstoff der Quercitronrinde von Professor A. Bolley, diese Annalen XXXVII, 101.

**) Journal für practische Chemie von Marchand und Erdmann, XXXII, 151.

Bevor ich jedoch auf die näheren Details meiner Resultate eingehe, habe ich noch zu erwähnen, dafs die Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will, unter seiner Leitung und unterstützt von seinem wissenschaftlichen Rath im Laboratorium zu Giefsen ausgeführt wurde. Ich genüge daher nur der Pflicht, demselben hierfür öffentlich meine Erkenntlichkeit auszudrücken.

Quercitrin. — Das Quercitrin kommt in der Rinde neben einem braunen Farbstoff an die sogenannte Quercitrongerbsäure, eine durch Eisenoxydsalze grün fällbare Gerbsäure, gebunden vor.

Zur Erhaltung des ersteren wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen, von denen die Bolley's das reinste Präparat liefert, weshalb sie von mir zur Erhaltung des Quercitrins ebenfalls in Anwendung gebracht wurde.

Ich erhielt dasselbe auf folgende Weise :

Man extrahirt die käufliche Rinde mit gewöhnlichem 85grädigem Alkohol, fällt die von der Rinde abgeprefste Flüssigkeit mit einer Auflösung von Leim (Gelatine) in wenig heifsem Wasser oder thierischer Haut (Ochsenblase), um die mit in Lösung gegangene Quercitrongerbsäure, sowie jenen braunen Farbstoff, der durch Leim fällbar ist, zu beseitigen; filtrirt vom gebildeten Niederschlage ab und destillirt den Alkohol ab, indem man in dem Maafse, als derselbe übergeht, Wasser in die Retorte nachgiefst. Hat man den gröfsten Theil des Alkohols abgezogen, so leert man den Inhalt in eine geräumige Abdampfschale und dampft auf dem Wasserbade ein, indem man den noch übrigen Alkohol beim Verdunsten durch Wasser ersetzt.

Hierbei scheidet sich das in kochendem Wasser nur wenig lösliche Quercitrin ab und setzt sich in kugelförmig gruppirten Häufchen auf den Boden der Abdampfschale.

Je allmäliger die Verdunstung stattfindet, um so schöner ist das Präparat.

Sollte sich schon beim Abziehen des Alkohols Quercitrin ausgeschieden haben, so filtrirt man dieses vor der Eindampfung auf dem Wasserbade ab und reinigt es für sich.

Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung des Quercitrins gelang es mir nie, Krystalle zu erhalten, sondern ich erhielt mehr ein zähes, extractartiges Product, weshalb der Wasserzusatz unbedingt nothwendig ist.

Oefters, jedoch nur bei gewissen dunkeln Arten von Rinden, scheidet sich beim Abdampfen an der Oberfläche ein harzartiger Körper ab, den man mit Fliefspapier fortnimmt.

Die erste Ausscheidung ist die schönste, die späteren sind dagegen mehr pulverförmig, wobei man am besten so verfährt, dafs man die verschiedenen Absätze separirt und jeden für sich vollständig reinigt. Ist Leim zur Fällung des Gerbstoffes angewendet worden, so mufs das ausgeschiedene Quercitrin mit warmem destillirtem Wasser abgewaschen werden, wodurch der noch etwa anhängende Leim beseitigt wird.

Das so schon ziemlich reine Quercitrin wird nun durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausscheiden mit Wasser vollständig gereinigt, bis die Farbe desselben eine gleichmäfsige ist, beim Verbrennen auf Platinblech keine Asche hinterläfst und unter dem Mikroscop aus homogenen Krystallen bestehend erscheint; die mit kaltem Wasser gut abgespülte Substanz wird im luftverdünnten Raume getrocknet.

Das so dargestellte Quercitrin hat eine schwefel- bis chromgelbe Farbe, einen unbedeutend bitteren Nachgeschmack und ist geruchlos.

Es besteht aus kleinen Krystallen, welche, unter dem Mikroscop betrachtet, sich als dem geradrhombischen System angehörig erwiesen und die das Licht nicht polarisiren.

Nach Bolley löslich in 4 bis 5 Theilen Alkohol und 400 Theilen heifsem Wasser; ich fand 425 Theile. Dann ist es bei erhöhter Temperatur in Essigsäure löslich, sehr leicht löslich in verdünntem Ammoniak und Natronlauge; dagegen nur wenig löslich in Aether und fast unlöslich in kaltem Wasser.

Die Lösungen in Ammoniak färben sich an der Luft dunkler und nehmen zuletzt eine dunkelbraune Farbe an.

Der trockenen Destillation unterworfen schmilzt es, wird dunkler gefärbt und gröfstentheils zerstört. Im Rückstande bleibt eine lockere Kohle, während man in der Vorlage eine geringe Menge eines von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation, wie brenzliche Oele, begleitetes Sublimat erhält. Es gelang mir nicht, dasselbe von jenen Beimengungen zu befreien, doch wahrscheinlich ist es der Zersetzung entgangenes Quercitrin, wofür es schon Chevreul, der denselben Versuoh anstellte, erklärte.

Eine wässerige sowie alkoholische Auflösung des Quercitrins giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag, welche bis zur 4- bis 5000fachen Verdünnung noch bemerkbar ist.

Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure destillirt liefert es Ameisensäure. Ebenso erhielt ich bei der Destillation des Quercitrins mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, nach der Vorschrift, welche Piria zur Erhaltung des Salicylwasserstoffs aus Salicin angiebt*), aufser Ameisensäure kein flüchtiges Product.

Verbrennungen des Quercitrins mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff, welch letzterer am Schlusse der Verbrennung

---

*) Ueber das Salicin von Piria, diese Annalen XXIX, 300 und XXX, 151.

wohlgetrocknet durch die Röhre geleitet wurde, gaben folgende Resultate:

I. 0,548 Quercitrin gaben 1,066 Kohlensäure und 0,249 Wasser.

II. 0,4860 Qaercitrin gaben 0,9530 Kohlensäure und 0,2150 Wasser.

III. 0,3410 Quercitrin gaben 0,6710 Kohlensäure und 0,1605 Wasser.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
C	53,04	53,47	53,66
H	5,03	4,91	5,22
O	41,93	41,62	41,12
	100,00	100,00	100,00.

Noch anderweitige Analysen, welche das Quercitrin von verschiedenen Bereitungen ergab, fallen in die Grenzen der angeführten Zahlen, wefshalb ich es für überflüssig hielt, dieselben hier noch anzuführen.

Die von mir gefundene procentische Zusammensetzung differirt nun im Kohlenstoff fast ein ganzes Procent von den Bolley'schen Analysen, die nämlich, nach dem heutigen Aequivalent des Kohlenstoffs umgerechnet, im Mittel folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

C	52,486
H	4,958
O	42,556
	100,000.

Bolley berechnete nun aus der Analyse der Bleiverbindung des Quercitrins für letzteres die Formel

$$C_{16}H_{9}O_{10}$$

und für die Bleiverbindung

$$C_{16}H_{8}O_{9} + PbO,$$

welches der doppelten von Trommsdorff für das Aesculin aufgestellten Formel entsprechen würde.

Ich suchte auf einem anderen Wege diese Bestimmung auszuführen und habe zu diesem Zwecke die Zersetzungsproducte des Quercitrins untersucht. Die Zersetzung, welche das Quercitrin durch die Einwirkung von Mineralsäuren erleidet, konnte hierfür Anhaltspunkte geben.

Wird nämlich das Quercitrin mit einer zur Auflösung hinlänglichen Quantität Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nach kurzer Zeit ein Körper von viel lebhafter gelber Farbe in Flocken ab, die bei näherer Betrachtung aus feinen kleinen Nadeln bestehen. Diese abfiltrirt liefern eine farblose Flüssigkeit, welche, nach der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt und Filtriren desselben, beim Abdampfen im Wasserbade einen süfsen Syrup hinterläfst, der die Eigenschaften eines Zuckers hat, auf den ich unten näher zurückkomme. Aufser diesen wird kein anderer Körper gebildet.

Ich will jenen gelben Körper *Quercetin* nennen.

Es handelte sich nun darum, die Quantität des bei der Zersetzung von einer bestimmten Menge Quercitrin gebildeten Zuckers genau zu bestimmen, da sich leicht aus diesem und der procentischen Zusammensetzung des Quercitrins das Atomgewicht des letzteren folgern läfst.

Hierzu benutzte ich eine nach den Fehling'schen Angaben dargestellte alkalische Kupfervitriollösung, von der 10^{cc} 0,05636 Gramm bei 100^{0} getrockneten Traubenzucker entsprachen.

Es wurden dann verschiedene Quantitäten Quercitrin mit 40 bis 50^{cc} Wasser übergossen und so lange in einem Kölbchen erhitzt, bis es vollständig gelöst war. Dieser Lösung wurden dann 50 bis 60 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 SO_3 auf 5 HO) zugesetzt und 12 bis 14 Stunden im Was-

serbade erhitzt. Die Zersetzung geht leicht und in kurzer Zeit vor sich, indem sich das Gefäfs mit gelben Flocken von Quercetin füllt.

Nach dem Erkalten wurde dieses abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis Chlorbarium im Filtrat keine Schwefelsäure mehr anzeigte.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Natronlauge gesättigt, auf ein bestimmtes Volumen (100, 150 oder 200cc) gebracht und nun aus einer Bürette so lange zu der bis zum Sieden erhitzten und verdünnten Kupfervitriollösung (5cc oder 10cc) zugefügt, bis diese vollständig zu Kupferoxydul reducirt war und die Flüssigkeit keine blaue Farbe mehr erkennen liefs.

Auf diese Art erhielt ich folgende Mengen Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) :

0,3048 Grm. Quercitrin gaben 0,1338 Grm. Zucker = 43,89 pC.

0,3803 Grm. Quercitrin gaben 0,1657 Grm. Zucker = 43,57 pC.

0,3410 Grm. Quercitrin gaben 0,1506 Grm. Zucker = 44,16 pC.

0,2981 Grm. Quercitrin gaben 0,1329 Grm. Zucker = 44,58 pC.

0,4525 Grm. Quercitrin gaben 0,2034 Grm. Zucker = 44,95 pC.

0,3696 Grm. Quercitrin gaben 0,1663 Grm. Zucker = 44,99 pC.

Das Quercitrin liefert hiernach im Mittel 44,35 pC. Zucker. Nimmt man nun das Einfachste an, dafs nämlich bei der Zersetzung ein Aequivalent Traubenzucker gebildet wird, so entsprechen die in 44,35 enthaltenen 17,74 C = 12 Aeq. Kohlenstoff, es bliebe demnach für das Quercetin 53,39 — 17,74 = 35,65 Kohlenstoff, welche 24 Aequivalenten Kohlenstoff entsprechen müfsten.

Hiernach berechnete sich für das Quercitrin folgende Formel : $C_{36}H_{20}O_{21}$; bei der Zersetzung würde dann durch Aufnahme von 2 HO ein Aequivalent Traubenzucker austreten und für das Quercetin $C_{24}H_{10}O_{11}$ lassen :

$$\underbrace{C_{36}H_{20}O_{21}}_{\text{Quercitrin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker}} + \underbrace{C_{24}H_{10}O_{11}}_{\text{Quercetin}}$$

deren procentische Zusammensetzung mit der gefundenen übereinstimmt.

Ich erhielt nämlich folgende Zahlen bei der Verbrennung des Quercetins mit Kupferoxyd und Sauerstoff, der am Schlusse wohlgetrocknet durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde :

I. 0,2563 Quercetin gaben 0,5559 Kohlensäure und 0,0937 Wasser.

II.*) 0,2154 Quercetin gaben 0,4664 Kohlensäure und 0,0844 Wasser.

III. 0,2573 Quercetin gaben 0,5593 Kohlensäure und 0,0990 Wasser.

IV. 0,2199 Quercetin gaben 0,4796 Kohlensäure und 0,0762 Wasser.

Diefs in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
C	59,15	59,05	59,26	59,48
H	4,05	4,35	4,27	3,84
O	36,80	36,60	36,47	36,68
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Doch ist die wahrscheinlichere Formel für das Quercitrin $C_{36}H_{19}O_{21}$, welche ich daher für dasselbe vorschlage; dieselbe würde demnach nach Austreten von $C_{12}H_{10}O_{10}$ unter Aufnahme von 2 HO, $C_{24}H_{9}O_{11}$ für das Quercetin geben.

*) Das unter II. analysirte Quercetin wurde durch Zersetzung des Quercitrins mit verdünnter Salzsäure erhalten, dagegen die übrigen durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Zersetzung wäre also folgendermafsen auszudrücken :

$$\underbrace{C_{36}H_{19}O_{21}}_{\text{Quercitrin}} + 2\ HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker}} + \underbrace{C_{24}H_{9}O_{11}}_{\text{Quercetin.}}$$

Der allgemeineren Uebersicht wegen, mögen hier die berechneten, sowie die gefundenen procentischen Zusammensetzungen der betreffenden Körper folgen :

Quercitrin.

	I.	II.	III.	Mittel	Berechnet nach		Berechn. nach	
C	53,04	53,47	53,66	53,39	C_{36}	53,46	C_{36}	53,59
H	5,03	4,91	5,22	5,05	H_{20}	4,95	H_{19}	4,71
O	41,93	41,62	41,12	41,56	O_{21}	41,59	O_{21}	41,70
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00		100,00.

Quercetin.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechn. nach		Berechn. nach	
C	59,15	59,05	59,26	59,48	59,23	C_{24}	59,50	C_{24}	59,75
H	4,05	4,35	4,27	3,84	4,13	H_{10}	4,13	H_{9}	3,73
O	36,80	36,60	36,47	36,68	36,64	O_{11}	36,37	O_{11}	36,52
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00		100,00.

Zucker wurde im Mittel gefunden	Berechnet nach	Berechnet nach
44,35 pC.	$C_{36}H_{20}O_{21}$	$C_{36}H_{19}O_{21}$
	(Als $C_{12}H_{12}O_{12}$)	(Als $C_{12}H_{12}O_{12}$)
	44,55 pC.	44,66 pC.

Ferner müfsten nach der Formel : $C_{36}H_{20}O_{21}$ 59,90 pC. Quercetin und nach der Formel : $C_{36}H_{19}O_{21}$ 59,80 pC. Quercetin gefunden werden.

Das Quercetin ist fast vollständig in kaltem Wasser unlöslich, und dadurch, dafs man bei der Zuckerbestimmung dasselbe aufsammelt und nach dem Trocknen wiegt, kann eine annähernde Controle der ersten Bestimmungen gemacht werden.

0,7831	Quercitrin	gaben	0,4811	Quercetin	=	61,43 pC.
0,6228	„	„	0,3863	„	=	62,02 „
0,2692	„	„	0,1647	„	=	61,18 „
0,2179	„	„	0,1316	„	=	60,39 „
0,2925	„	„	0,1802	„	=	61,60 „
0,1966	„	„	0,1183	„	=	60,17 „
0,5256	„	„	0,3278	„	=	62,36 „
0,3696	„	„	0,2308	„	=	62,44 „

Im Mittel giebt hiernach das Quercitrin 61,44 pC. Quercetin, während der Theorie nach 59,90 oder 59,80 hätten erhalten werden sollen.

Die Spaltung des Quercitrins in die eben angeführten Producte geht nun aufser mit verdünnter Schwefelsäure auch mit verdünnter Salzsäure, sowie sogar mit einer Auflösung von Alaun bei erhöhter Temperatur vor sich; mit Essigsäure dagegen konnte auch bei längerem Erhitzen kein Quercetin erhalten, also keine Zersetzung hervorgerufen werden.

Verdünnte Salpetersäure löst das Quercitrin in der Kälte auf, indessen wird es bei längerer Berührung damit zersetzt. In der Wärme tritt bei vorsichtigem Zutröpfeln zu einer Lösung des Quercitrins zuerst eine Spaltung ein, wodurch Quercetin gebildet wird, bald darauf wird dieses aber weiter zersetzt.

Einwirkung concentrirter Säuren auf das Quercitrin. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Quercitrin in der Kälte auf, doch wird die Lösung an der Luft immer dunkler, zuletzt schwarz.

Concentrirte Salzsäure löst das Quercitrin in der Kälte nur wenig, in der Wärme wird es jedoch leicht gelöst und es scheiden sich beim längeren Erhitzen orangeroth bis braungelb gefärbte Flocken ab, welche beim Auswaschen und Trocknen eine hellere Farbe annehmen, jedoch merkliche Verschiedenheit von dem Quercitrin, sowie von dem Quercetin

in der Farbe zeigen. Doch eine Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz belehrte mich, dafs jener Körper gefärbtes Quercetin sei. Dieselbe Färbung erhält man auch durch directe Behandlung des Quercetins mit concentrirter Salzsäure bei erhöhter Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quercitrin augenblicklich, unter heftiger Gasentwicklung von Stickoxyd, Kohlensäure und Bildung von Oxalsäure. Nach stattgefundener Einwirkung ist die Flüssigkeit klar und hat eine rothbraune Farbe.

Quercetin. — Das durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf das Quercitrin entstandene und durch Auswaschen und Trocknen rein erhaltene Quercetin ist ein citronengelbes Pulver, mit einem Stich ins Grüne, und besteht unter dem Mikroskop betrachtet aus durchsichtig krystallisirten Nadeln, die das Licht ebenfalls nicht polarisiren. Es ist geschmack- und geruchlos und der Luft ausgesetzt unveränderlich.

In heifsem Wasser nur sehr wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol. In der Wärme ist es in Essigsäure löslich, wird beim Erkalten aber gröfstentheils wieder ausgeschieden. Es besitzt den Character einer schwachen Säure. Wasser, dem etwas Kali oder Natron zugesetzt wurde, löst es mit der gröfsten Leichtigkeit auf, und zwar mit goldgelber Farbe. Auf Zusatz einer Säure scheidet es sich in Flocken wieder ab, indem die Farbe hierbei verschwindet.

In Ammoniak ist es ebenfalls leicht löslich, die Lösung färbt sich fortwährend dunkler an der Luft und nimmt zuletzt eine humusartige Farbe an.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und verbrennt mit stark rufsender Flamme, während als Rückstand eine lockere Kohle bleibt, die bei intensiverer Hitze vollständig verschwindet.

Mit Eisenchlorid giebt die Auflösung des Quercetins dieselbe grüne Färbung, wie das Quercitrin, welches diese Körper mit dem Aesculin und Aesculetin *) gemein haben. Einige Farbversuche, welche ich noch mit der Rinde, sowie mit den reinen Farbstoffen anstellte, zeigten zur Genüge, dafs das Quercetin der Leinwand und den übrigen Geweben eine viel reinere und lebhaftere Farbe ertheilt, als das Quercitrin.

Der Zucker. — Ich komme jetzt auf das bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf das Quercitrin entstandene andere Product zurück.

Zur Erhaltung desselben wurde eine nicht unbeträchtliche Quantität Quercitrin mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Quercetin abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Nach Abfiltriren des letzteren die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, der erhaltene Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle entfärbt, filtrirt und nun im Wasserbade wieder eingedampft. Man erhält so einen hellgelb gefärbten Syrup, der über Schwefelsäure gestellt nach beiläufig 5 bis 6 Tagen zu einer krystallisirten Masse erstarrt.

Beim Abdampfen entwickelt sich auffallend der Geruch nach gebranntem Zucker.

Der auf diese Art dargestellte Zucker hat eine hellgelbe Farbe und schmeckt merklich süfser wie Traubenzucker. Eine Lösung desselben mit einer Lösung von Kupferoxyd in Kali unter Erwärmen zusammengebracht, reducirt diese augenblicklich zu Kupferoxydul.

Einen Versuch, welchen der Herr Prof. Zamminer die Güte hatte mit einer Lösung dieser Zuckerart in Soleil's

---

*) Siehe Rochleder und Schwarz, über einige Bitterstoffe, diese Annalen LXXXVII, 186.

Saccharimeter anzustellen, ergab, dafs derselbe die Polarisationsebene nicht dreht.

Elementar-Analysen von dem über Schwefelsäure so lange getrockneten Zucker, bis derselbe keinen Gewichtsverlust mehr erlitt, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, lieferten folgende Zahlen :

I. 0,2315 Substanz gaben 0,2932 CO_2 und 0,1560 HO.

II. 0,3640 „ „ 0,4617 „ „ 0,2448 „

Diefs in Procenten ausgedrückt, ergiebt :

	I.	II.	berechnet	
C	34,51	34,58	C_{12}	34,78
H	7,47	7,47	H_{15}	7,24
O	58,02	57,95	O_{15}	57,98
	100,00	100,00		100,00.

Dieses würde der Formel eines Kohlenhydrats $C_{12}H_{15}O_{15}$ $= C_{12}H_{12}O_{12} + 3\ HO$ entsprechen.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung des Quercitrins mit der des Quercetins und diesem Kohlenhydrat, so ergiebt sich folgender Zusammenhang :

$$\underbrace{C_{36}H_{19}O_{21}}_{\text{Quercitrin}} = C_{12}H_{10}O_{10} + \underbrace{C_{24}H_{9}O_{11}}_{\text{Quercetin.}}$$

Durch Aufnahme von 5 HO entsteht dann :

$$\underbrace{C_{36}H_{19}O_{21}}_{\text{Quercitrin}} + 5\ HO = \underbrace{C_{12}H_{15}O_{15}}_{\text{Kohlenhydrat}} + \underbrace{C_{24}H_{9}O_{11}}_{\text{Quercetin.}}$$

Die Zersetzungsweise ist demnach analog der des Phloridzins *) und schliefst sich unmittelbar dem Aesculin und Arbutin an, wefshalb die Formeln der letzteren Körper hier einen Platz finden mögen :

Phloridzin (Roser) : $\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin}} + 2\ HO = \underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}$

---

*) Siehe diese Annalen LXXIV, 178, über das Phloridzin von Gustav Roser.

Aesculin (Rochleder u. Schwarz) : $$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin}} + 8\ HO = \underbrace{C_{18}H_{6}O_{8}}_{\text{Aesculetin}} + 2\underbrace{(C_{12}H_{13}O_{13})}_{\text{Kohlenhydrat.}}$$

Arbutin (Kawalier) : $$\underbrace{C_{32}H_{22}O_{19}}_{\text{Arbutin}} + 2\ HO = \underbrace{C_{20}H_{10}O_{7}}_{\text{Arctuvin}} + \underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Kohlenhydrat.}}$$

Quercitrin (Rigaud) : $$\underbrace{C_{36}H_{19}O_{21}}_{\text{Quercitrin}} + 5\ HO = \underbrace{C_{24}H_{9}O_{11}}_{\text{Quercetin}} + \underbrace{C_{12}H_{15}O_{15}}_{\text{Kohlenhydrat.}}$$

Den angeführten Versuchen nach schliefst sich also das Quercitrin jener Klasse von Körpern an, die wir zufolge ihrer Zersetzungsweise als gepaarte Verbindungen eines Kohlenhydrats betrachten müssen.

Die Anzahl dieser Verbindungen ist offenbar sehr grofs, und je näher die indifferenten Substanzen des Pflanzenreichs untersucht werden, um so mehr solcher gepaarter Verbindungen wird man darunter auffinden.

Ueber den Milchzucker, Traubenzucker und Quercitronzucker in ihrem Verhalten gegen alkalische Kupfervitriollösung;

von *Demselben.*

In den vorstehenden Notizen über das Quercitrin gab ich an, dafs die bei der Zersetzung des Quercitrins durch verdünnte Mineralsäuren entstehende Zuckermenge mittelst einer alkalischen Kupferlösung von mir bestimmt wurde.

Bei dieser Gelegenheit fand ich, dafs der Milchzucker eine viel geringere Quantität Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, als der Traubenzucker*).

---

*) Die bei diesen Versuchen angewendeten und bei 100° getrockneten Mengen von Milchzucker und Traubenzucker hatten einer Analyse

10^cc meiner dargestellten Kupferlösung, von der 1 Liter 39,05 Gramm krystallisirten Kupfervitriol enthielt, wurden von 0,05636 Grm. Traubenzucker reducirt, also 1000^cc durch 5,636 Grm. des letzteren, welches mit dem von Fehling angegebenen Verhältnifs von 1 Aeq. Traubenzucker (180) auf 10 Aeq. Kupfervitriol (1247,5) übereinstimmen würde, denn

$$5{,}636 : 39{,}05 = 180 : 1247{,}1.$$

10^cc derselben Kupferlösung wurden aber erst durch 0,078 Milchzucker reducirt, oder jene 1000^cc entsprechen 7,800 Gramm, woraus sich folgendes Verhältnifs ergiebt :

$$7{,}800 : 39{,}05 = 180 : 901{,}15, \text{ d. i. } \frac{901{,}15}{124{,}75} = 7{,}223 \text{ oder}$$

7 Aeq. Kupfervitriol.

1 Aeq. Traubenzucker reducirt bekanntlich 10 Aeq. Kupferoxyd ($10 \times 39{,}75 = 397{,}5$) zu Kupferoxydul und nimmt 5 Aeq. Sauerstoff auf, während der Milchzucker 7 Aeq. Kupferoxyd ($7 \times 39{,}75 = 278{,}25$) reducirt und also $3\frac{1}{2}$ O entsprechen würde. Es würden demnach 2 Aeq. Milchzucker 14 Aeq. Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduciren und dabei 7 Aeq. O aufnehmen.

Aus dem Angegebenen geht nun hervor, dafs die für den Traubenzucker und Milchzucker gefundenen Zahlen sich verhalten wie 1 : 1,383, in welchem Verhältnifs natürlich auch die bei der Zersetzung des Quercitrins erhaltenen Zuckermengen stehen müssen, wenn die betreffenden Titrirungen bei der Rechnung zu Grunde gelegt werden. (Siehe unter Columne I und II.)

Ferner titrirte ich noch die Kupferlösung mit dem auf die beschriebene Weise aus dem Quercitrin dargestellten

---

zu Folge die richtige Elementarzusammensetzung ($C_{12}H_{12}O_{12}$), sie hinterliefsen auf Platinblech verbrannt keine Asche und lösten sich vollständig in Wasser auf, welches als Beweis der Reinheit derselben dienen mag.

Zucker und fand hierbei, dafs 10[cc] der Kupferlösung durch 0,0617 Gramm von letzterem reducirt wurden, eine Zahl, welche zu der mit Traubenzucker erhaltenen nahezu in dem Verhältnifs der Aequivalente der beiden Zuckerarten steht. (Columne III enthält diese.)

Ich erhielt daher bei der Zersetzung einer gewissen Quantität Quercitrin folgende Zuckermengen, je nachdem die alkalische Kupferlösung mit einer der 3 Zuckerarten titrirt war:

			I.	II.	III.
			Nach Traubenzucker 10cc = 0,05636 ($C_{12}H_{12}O_{12}$) Grm. Zucker	Nach Milchzucker 10cc = 0,078 ($C_{12}H_{12}O_{12}$) Grm. Zucker	Nach Quercitronzucker 10cc = 0,0617 ($C_{12}H_{15}O_{15}$) Grm. Zucker
1.	0,3048	Quercitrin gaben	0,1338	0,1852	0,1465
2.	0,3803	„ „	0,1657	0,2294	0,1812
3.	0,3410	„ „	0,1506	0,2085	0,1649
4.	0,2981	„ „	0,1329	0,1839	0,1455
5.	0,4525	„ „	0,2034	0,2785	0,2203
6.	0,3696	„ „	0,1663	0,2303	0,1821

Diefs in Procenten:

	I.	II.	III.
1.	43,89 pC.	60,76 pC.	48,06 pC.
2.	43,57 „	60,32 „	47,64 „
3.	44,16 „	61,14 „	48,35 „
4.	44,58 „	61,69 „	48,88 „
5.	44,95 „	61,54 „	48,68 „
6.	44,99 „	62,31 „	49,26 „
Mittel	44,35 „	61,29 „	48,48 „

Also 44,35 : 61,29 = 1 : 1,382 und ($C_{12}H_{15}O_{15}$) 207 : ($C_{12}H_{12}O_{12}$) 180 = 48,48 : 42,15, welche Zahl mit der des Traubenzuckers so gut, wie man es von derartigen Versuchen erwarten kann, übereinstimmt.

Ebenso wie das Quercitrin zersetzte ich auch Phloridzin, welches vom Herrn Valotton für das hiesige Laboratorium

dargestellt war, und bestimmte den Zucker und das Phloretin auf ähnliche Weise, wie beim Quercitrin angegeben wurde.

0,2781 Phloridzin gaben hierbei 0,1701 Phloretin = 61,16 pC. und 0,1670 = 60,05 pC. Zucker, wenn die Titrirung der alkalischen Kupferlösung mit Milchzucker, und 0,1180 = 42,43 pC. Zucker, wenn die mit Traubenzucker bei der Berechnung zu Grunde gelegt wurde, welche Zahl mit den Roser'schen*) Bestimmungen (derselbe fand nämlich im Mittel 60,46 Phloretin und 41,76 Zucker) übereinstimmt, und zu der durch Titrirung mit Milchzucker gefundenen beinahe in demselben Verhältnifs steht, wie vorher beim Quercitrin schon angegeben wurde.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dafs der Milchzucker keineswegs in seinem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung mit dem Traubenzucker, wie man bisher annahm, übereinstimmt, dafs derselbe jedoch mit Berücksichtigung der oben angeführten Verhältnisse ebensowohl zur Titrirung verwendet werden kann, als jener.

Bei Bestimmungen der aus Bitterstoffen durch Zersetzung entstandenen Zuckermengen ist jedenfalls das Zweckmäfsigste, das aus jenen dargestellte Kohlenhydrat selbst zur Titrirung der alkalischen Kupferlösung zu verwenden und dann mit dem Traubenzucker zu vergleichen.

---

*) Siehe diese Annalen LXXIV, 178, über das Phloridzin von G. Roser.

Verhalten von Jodmethyl gegen Aldehyd-Ammoniak;

von *Man. Saenz Diez*,
Prof. der Chemie zu Madrid.

In der Hoffnung, eine dem Aldehyd-Ammoniak homologe Verbindung zu erhalten, worin die Base Methylamin sey, stellte ich — auf Veranlassung von Prof. Will — in dem chemischen Laboratorium zu Gießen einige Versuche über die Einwirkung von Jodmethyl auf Aldehyd-Ammoniak an.

Jodmethyl und Aldehyd-Ammoniak, in einer verschlossenen Röhre mit einander in Berührung gebracht, wirken, wie es scheint, nicht auf einander ein, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei längerem Erhitzen im Wasserbade auf 100°. Vermischt man aber eine klare Lösung des letzteren in wenig Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl, so beobachtet man nach einigen Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung nadelförmiger Krystalle, während die Flüssigkeit in dem Maße, als sich Krystalle absetzen, sich immer dunkler färbt; nach 24 Stunden bemerkt man keine Zunahme mehr von der abgeschiedenen krystallisirten Verbindung.

Die von der Flüssigkeit getrennten Krystalle sind ganz farblos und löslich in Wasser. Auf Platinblech erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle, mit kaustischem Kali oder Kalkhydrat erhitzt entwickeln sie Ammoniakgeruch, und mit salpetersaurem Silberoxyd giebt ihre Lösung eine starke gelbe Fällung von Jodsilber.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten :

0,4810 gaben 0,2357 Wasser und 0,3286 Kohlensäure.

0,0835 gaben 0,1067 Jodsilber.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Kohlenstoff	18,627
Wasserstoff	5,443
Jod	68,269.

Die fehlenden 7,66 pC. müssen Stickstoff seyn, die Verbindung enthält dann gleiche Aequivalente Jod und Stickstoff. Es berechnet sich hieraus die Formel $C_3H_5N_{0,5}J_{0,5}$ oder doppelt :

$$C_6H_{10}NJ = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N,\ HJ,$$

wonach die Verbindung jodwasserstoffsaures Trimethylamin wäre. Die gefundenen Zahlen stimmen auch mit den nach dieser Formel berechneten überein :

				berechnet	gefunden
6	Atom	Kohlenstoff	36	19,24	18,627
10	„	Wasserstoff	10	5,34	5,443
1	„	Stickstoff	14	7,48	7,667
1	„	Jod	127,1	67,94	68,269
			187,1	100,00	100,000.

Die braune Flüssigkeit, aus der sich obige Verbindung abgeschieden hat, liefert bei der Destillation im Wasserbade das überschüssige Jodmethyl, Alkohol und etwas Aldehyd; in der Retorte bleibt ein brauner dicker Syrup, den ich nicht näher untersucht habe.

Nach diesem Versuche trennt sich also das Aldehyd von dem mit ihm verbundenen Ammoniak, und das Jodmethyl wirkt nur auf das letztere substituirend ein.

Untersuchung des hornartigen Auswuchses auf der Nase des Rhinoceros;

von *Demselben.*

Die Substanz des Horns des Nashorns ist — als eine Fortsetzung der allgemeinen Bedeckung des Thieres — chemisch nicht verschieden von der Haut desselben, mit welcher es auch in seinem Verhalten vollkommen übereinstimmt. Die nachstehenden Versuche zeigen, dafs es im Wesentlichen aus leimgebendem Gewebe besteht.

Die aufsen graue, innen gelblichweifse Masse desselben ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, aber fast vollkommen löslich beim Kochen damit; die letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer fast farblosen Gallerte. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol und durch Gerbsäure wie eine Leimlösung gefällt.

Die elementar-analytische Untersuchung der fein geraspelten Substanz ergab die nachstehenden Zahlen :

I. 0,1847 gaben 0,1198 Wasser und 0,3348 Kohlensäure.

0,346 gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,8449 Platinsalmiak und hieraus 0,368 metallisches Platin.

II. 0,2251 gaben 0,144 Wasser und 0,407 Kohlensäure.

0,425 gaben 1,036 Platinsalmiak und hieraus 0,423 Platin.

III. 0,1978 gaben 0,1297 Wasser und 0,3575 Kohlensäure.

3,8458 gaben, mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, 0,107 schwefelsauren Baryt.

0,531 hinterliefsen in einer Platinschale geglüht 0,0127 Asche.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	49,43	49,31	49,29
Wasserstoff	7,20	7,10	7,28
Stickstoff	15,31	15,29	—
Sauerstoff			—
Schwefel			0,37
Asche			2,39.

Nach Abzug der Asche erhält man für die procentische Zusammensetzung im Mittel :

Kohlenstoff	50,55
Wasserstoff	7,36
Stickstoff	15,68
Sauerstoff	26,03
Schwefel	0,38
	100,00.

Leim und Chondrin enthalten :

	Leim	Chondrin
Kohlenstoff	50,76	50,75
Wasserstoff	7,15	6,90
Stickstoff	18,32	14,69
Schwefel	0,44	0,38.

Der Stickstoffgehalt der von mir untersuchten Substanz liegt in der Mitte zwischen dem des Leims und des Chondrins; das chemische Verhalten ist aber das des Leims.

Analyse verschiedener Rheinweine;

von *Demselben.*

Indem in diese Analyse veröffentliche, schicke ich voraus, dafs mein Zweck nur war, eine vergleichende Tabelle

aufzustellen zwischen den Verhältnissen der Hauptbestandtheile, welchen der Wein seinen commerciellen Werth und seine Haupteigenschaften verdankt. Deſshalb habe ich nur das spec. Gewicht, den Gehalt an Alkohol dem Gewicht und Volum nach, Säure, Zucker, Rückstand bei 110° und an Asche bestimmt.

Der Alkohol, welcher eine so groſse Rolle in den Weinen spielt, daſs er eines der Principien ist, welche den Weinen im Allgemeinen den Werth geben, verändert sich dem Gehalte nach in den verschiedenen Weinen, je nach der Lage des Ortes, wo er gewachsen, und in derselben Sorte Wein je nach dem Alter des Weines. Der Alkoholgehalt steigt in dem Maſse, in welchem sich der Zucker verändert.

Bei der Bestimmung des Alkoholgehaltes habe ich mich der Methode von Gay-Lussac bedient.

Die Säuren haben bedeutenden Einfluſs auf die Natur des Weines, sey es zur Bildung der Aetherarten (Weinbouquets), welche den Rheinweinen besonders den Vorzug vor andern Weinen geben, oder als Princip, welches, da es sich so leicht verändert, auch die Eigenschaften des Weines verändert.

Da die Säuren, welche sich in dem Weine vorfinden, theils frei, theils gebunden vorkommen, und die Trennung bei kleineren Mengen nicht leicht ist, so habe ich nur mittelst einer normalen Kalilauge bestimmt, wie viel von derselben nöthig ist, um die freie Säure in dem Weine zu sättigen. In dieser Weise ersieht man aus dem Verhältniſs der verbrauchten Kalilauge das Verhältniſs der freien Säure in den Weinen. Bei den weiſsen Weinen können wir annehmen, daſs ihre Säure von Weinsäure herrührt, und können zufolge des Verbrauchs der Kalilösung diese Säure berechnen. Bei den rothen Weinen ist es jedoch anders, indem sich darin Gerbsäure neben der Weinsäure befindet.

Der Zucker ist in den Weinen in sehr verschiedenen Mengen enthalten, je nach den Ländern und nach dem Alter der Weine, indem der Zucker dem Alkohol seine Entstehung giebt und je nach dem Verhältnifs der Alkoholbildung der Zuckergehalt sich vermindern mufs, wie es auch aus der tabellarischen Uebersicht zu ersehen ist.

Die Bestimmung des Zuckergehalts geschah nach der Methode von Barreswil mittelst einer alkalischen Normallösung von weinsaurem Kupferoxyd, welche ich zu diesem Zwecke mehrmals mit gereinigtem Traubenzucker titrirt habe. Um die Bestimmung möglichst genau zu erhalten, verdünnte ich je 150cc Wein mit destillirtem Wasser auf 300cc.

Man möchte vielleicht sagen, dafs diese Methode nicht genau genug ist, um den Zuckergehalt in Weinen zu bestimmen, da dieselben noch andere Stoffe enthalten, welche ebenfalls reducirend auf Kupferoxyd wirken und dem zufolge den Zuckergehalt höher herausstellen müfsten, als er sich wirklich darin befindet.

Um diesen Einflufs auf die Zuckerbestimmung zu untersuchen, wurden von mir verschiedene Weine zuerst auf die angegebene Weise titrirt, sodann behandelte ich dieselben Weine, nachdem der Zucker durch Gährung zerstört und die Flüssigkeit filtrirt worden war, auf ganz dieselbe Weise mit alkalischer Kupferoxydlösung.

Bei der Einwirkung dieser Flüssigkeit auf die alkalische Kupferoxydlösung fand erst dann eine Reduction statt, nachdem sie in einem grofsen Ueberschufs zugesetzt worden war, was bei den unveränderten Weinen nicht der Fall ist. Die Einwirkung dieser Stoffe auf die Zuckerbestimmung kann demnach ganz unbeachtet bleiben.

Handelte es sich darum, den Zuckergehalt in dem Malaga- oder Maderawein, welche 15 bis 18 pC. Rückstand bei 110°

hinterlassen, zu bestimmen, so wäre allerdings diese Methode nicht anwendbar, was ich durch verschiedene Versuche bestätigt fand. Diese Methode ist aber anwendbar und genau bei allen Weinen, welche wenig Rückstand bei 110° hinterlassen; und alle Weine, welche ich analysirt habe, enthalten nicht mehr als 3 pC. Rückstand bei 110°, worin der Zucker, die Säure und die Asche zu finden sind.

Name des Ortes, wo der Wein gewachsen	Jahrgang	Spec. Gew.	Alkohol		Säure verbrauchte KO für je 100	Zucker	Rückstand bei 110°C.	Asche
			dem Vol. nach	dem Gew. nach				
Forst, Auslese	1852	0,9964	11,2	9,06	0,511	0,648	2,495	0,1998
	1848	0,9957	11,4	9,22	0,484	0,630	2,464	0,1329
	1846	0,9955	11,5	9,30	0,478	0,569	2,445	0,1510
	1844	0,9954	11,6	9,38	0,476	0,425	2,415	0,1423
	1834	0,9953	11,9	9,62	0,390	0,296	2,103	0,1307
Deidesheim	1853	0,9998	11,2	9,06	0,757	0,780	3,199	0,1498
„ Riesling	1853	0,9988	10,9	8,82	0,779	0,692	3,241	0,1462
„ Traminer	1853	0,9997	11,8	9,14	0,682	0,678	3,157	0,1658
„	1848	0,9973	12,0	9,71	0,572	0,532	2,018	0,1281
„	1846	0,9953	12,1	9,78	0,473	0,113	2,006	0,1408
Marcobrunn, Ausl.	1822	0,9963	12,2	9,76	0,403	0,243	2,394	0,1946
Rüdesheim	1848	0,9963	11,4	9,22	0,519	0,425	2,450	0,1790
„	1846	0,9957	11,6	9,38	0,332	0,386	2,131	0,1495
Geifsenheim	1848	0,9967	11,4	9,22	0,465	0,503	2,675	0,1777
„	1842	0,9960	12,2	9,86	0,403	0,427	2,265	0,1845
Gimmelding	1852	0,9920	11,2	9,06	0,550	0,635	2,283	0,2056
„	1849	0,9910	12,0	9,70	0,463	0,548	2,052	0,1504
Ruppertsberg	1848	0,9956	11,5	9,30	0,463	0,571	2,447	0,1600
„	1834	0,9950	11,6	9,38	0,403	0,253	2,346	0,108
Dürkheim	1852	0,9960	11,4	9,22	0,553	0,635	2,131	0,1767
„	1849	0,9956	12,0	9,70	0,530	0,576	2,107	0,168
Hattenheim	1834	0,9960	11,9	9,62	0,389	0,272	2,027	0,1558
Musbach	1842	0,9967	10,5	8,50	0,499	0,526	2,246	0,1240
Neustadt	1852	0,9986	9,5	7,70	0,460	0,635	1,916	0,1177
Arbleich	1852	0,9960	11,2	9,06	0,390	0,674	2,885	0,2289
Oppenheim	1848	0,9951	11,3	8,34	0,359	0,503	2,073	0,1253
Ungstein	1853	0,9988	11,2	9,06	0,773	0,687	2,621	0,1630
Wachenheim	1852	0,9963	11,4	9,22	0,573	0,634	1,928	0,1660
Laubenheim	1846	0,9974	11,1	8,98	0,549	0,426	1,928	0,1660
Rauenthal	1834	0,9962	12,1	9,78	0,483	0,284	2,153	0,202
Steinberger	1846	0,9955	11,6	9,38	0,411	0,352	2,066	0,1518
Hochheim	1846	0,9963	11,5	9,30	0,375	0,437	1,640	0,1800
Pisport	1848	0,9977	10,8	8,74	0,583	0,520	2,226	0,2032
Scharlachberg	1848	0,9972	10,2	8,26	0,586	0,425	2,284	0,169

Name des Ortes, wo der Wein gewachsen	Jahrgang	Spec. Gew.	Alkohol dem Vol. nach	Alkohol dem Gew. nach	Säure verbrauchte KO für je 100	Zucker	Rückstand bei 110°C.	Asche
Nierstein	1842	0,9952	11,3	8,34	0,488	0,408	1,852	0,1273
Bodenheim	1835	0,9961	11,0	8,90	0,564	0,326	2,375	0,1768
Edenkoben	1850	0,9923	10,2	8,26	0,549	0,493	2,053	0,1635
Johannisberg	1842	0,9917	10,0	8,10	0,514	0,416	2,059	0,1200
Afsmannshausen	1848	0,9957	11,2	9,06	0,440	0,342	2,510	0,2268
Oberingelheim	1846	0,9983	11,6	9,38	0,468	0,463	2,541	0,2750

Tabelle hinsichtlich des Alkoholgehaltes:

		Nach dem Vol.	Nach dem Gew.			Nach dem Vol.	Nach dem Gew.
von Marcobrunn	1822	12,2	9,86	von Geifsenheim	1848	11,4	9,22
Geifsenheim	1842	12,2	9,86	Dürkheim	1[illegible]2	11,4	9,22
Rauenthal	1834	12,1	9,78	Nierstein	1842	11,3	8,34
Deidesheim	1848	12,1	9,78	Oppenheim	1848	11,3	8,34
Dürkheim	1849	12,0	9,70	Ungstein	1853	11,2	9,06
Gimmelding	1849	12,0	9,70	Deidesheim	1853	11,2	9,06
Forst	1834	11,0	9,62	Afsmannshaus.	1848	11,2	9,06
»	1844	11,9	9,62	Gimmelding	1852	11,2	9,06
Hattenheim	1834	11,9	9,62	Forst	1852	11,2	9,06
Deidesheim (Traminer)	1853	11,8	9,14	Arbleich	1852	11,2	9,06
				Laubenheim	1846	11,1	8,98
Oberingelheim	1846	11,[illegible]	9,38	Bodenheim	1835	11,0	8,90
Steinberg	1846	11,6	9,38	Deidesheim (Riesling)	1853	10,9	8,82
Rüdesheim	1846	11,6	9,38				
Ruppertsberg	1834	11,6	9,38	»	184[illegible]	10,9	8,82
Forst	1846	11,5	9,30	Pisport	1848	10,8	8,74
Hochheim	1846	11,5	9,30	Musbach	1842	10,5	8,50
Ruppertsberg	1848	11,5	9,30	Scharlachberg	1848	10,2	8,26
Wachenheim	1852	11,4	9,22	Edenkoben	1850	10,2	8,26
Rüdesheim	1848	11,4	9,22	Johannisberg	1842	10,0	8,10
Forst	1848	11,4	9,22	Neustadt	1852	9,5	7,70

Tabellarische Uebersicht in Hinsicht des Gehaltes an Säure:

von Deidesheim (Riesling)	1853	0,779	von Bodenheim	1835	0,564
Ungstein	1853	0,773	Dürkheim (Traminer)	1852	0,553
Deidesheim	1853	0,757	Gimmelding	1852	0,550
» (Traminer)	1853	0,682	Laubenheim	1846	0,549
Scharlachberg	1848	0,586	Edenkoben	1850	0,549
Pisport	1848	0,583	Dürkheim	1849	0,530
Wachenheim	1852	0,573	Rüdesheim	1848	0,519
Deidesheim	1848	0,572	Johannisberg	1842	0,514

von Forst	1852	0,511	von Neustadt	1852	0,460
Musbach	1842	0,499	Afsmannshausen	1848	0,440
Nierstein	1842	0,488	Steinberg	1846	0,411
Forst	1848	0,484	Marcobrunn	1822	0,403
Rauenthal	1834	0,483	Geifsenheim	1842	0,403
Forst	1846	0,478	Ruppertsberg	1834	0,403
„	1844	0,476	Forst	1834	0,390
Deidesheim	1846	0,473	Arbleich	1852	0,390
Oberingelheim	1846	0,468	Hattenheim	1834	0,389
Geifsenheim	1848	0,465	Hochheim	1846	0,375
Gimmelding	1849	0,463	Oppenheim	1848	0,359
Ruppertsberg	1848	0,463	Rüdesheim	1846	0,332

Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren *);

von Dr. *August Kekulé.*

Wenn man die Verbindungen der anorganischen und der organischen Chemie nach Reihen ordnet, deren Typen den einfachsten Verbindungen der anorganischen Chemie entnommen sind, so sieht man leicht, dafs auch in der organischen Chemie die Reihe von Verbindungen, deren Typus der Schwefelwasserstoff [H_2S **)] ist, vollständig der Reihe des Wassers gleichlaufen müsse. Aufser den Mercaptanen und neutralen Schwefelwasserstoffäthern, die den Alkoholen und Aethern der Wasserreihe entsprechen, müssen demnach auch die den Säuren, wasserfreien Säuren und Säureäthern entsprechenden Gruppen der Schwefelwasserstoffreihe erhalten werden können.

Diefs veranlafste, eine Reaction aufzusuchen, welche gestatten würde, durch Einführen von Schwefel an die Stelle

*) Eine Mittheilung über denselben Gegenstand wurde gelesen in der Royal Society (London) am 6. April 1854.

**) Ich bediene mich in dieser Notiz der kleinen (Gerhardt'schen) Aequivalente.

des Sauerstoffs die Glieder der Wasserreihe in die der Schwefelwasserstoffreihe umzuwandeln.

Eine solche Reaction zeigen die Schwefelverbindungen des Phosphors, das Phosphortersulphid (P_2S_3) und das Phosphorpentasulphid (P_2S_5). Man erhält diese Verbindungen — die Berzelius, um die beim Erhitzen von Schwefel und Phosphor stattfindende äufserst gefährliche Explosion zu vermeiden, auf indirectem Wege aus der rothen Modification des unterphosphorigen Sulphids (P_2S) darstellte — leicht durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Es findet dabei keine Explosion statt; doch erfolgt die Verbindung mit so lebhafter Wärmeentwicklung, dafs, namentlich bei dem flüchtigeren Tersulphid, ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt wird. So dargestellt sind beide Sulphide graugelbe krystallinische Massen mit freien Krystallen in den Drusenräumen. Aus Schwefelkohlenstoff können sie krystallisirt erhalten werden, während eine Lösung von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff in dem Verhältnifs von 2 Atomen Phosphor auf 3 oder 5 At. Schwefel nur die niederen Schweflungsstufen des Phosphors erzeugt.

Der Versuch hat gezeigt, dafs die genannten Schwefelverbindungen des Phosphors auf die Glieder der Wasserreihe eben so (wiewohl weniger energisch) einwirken, wie die entsprechenden Chlorverbindungen des Phosphors, mit dem Unterschied jedoch, dafs bei Anwendung der Chlorverbindungen das Product stets in 2 Atomgruppen zerfällt, während bei Anwendung der Schwefelverbindungen nur *Eine* Atomgruppe erhalten wird; wie man diefs bei der *zweibasischen* Natur des Schwefels nicht anders erwarten konnte.

Durch Einwirkung von Wasser auf die Sulphide des Phosphors entsteht Schwefelwasserstoff und eine Säure des Phosphors :

$$6 \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_3 = 3 \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + 2\ PO_3H_3.$$

Dieselbe Reaction zeigen die organischen, in die Reihe des Wassers gehörigen Verbindungen. Aus Alkohol wird durch Drei- oder Fünffach-Schwefelphosphor mit Leichtigkeit Mercaptan erhalten; während aus Aether durch dieselben Verbindungen Schwefeläthyl erzeugt wird:

$$5 \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5 \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + P_2O_5$$

$$5 \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5 \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + P_2O_5.$$

Aus einem Glied der Wasserreihe, das als Wasser angesehen werden kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein Radical vertreten ist, erhält man ein entsprechendes Glied des Schwefelwasserstoffreihe; während durch eine organische Verbindung, die als Wasser betrachtet werden kann, in welchem die beiden Atome Wasserstoff durch Radicale ersetzt sind, ein Schwefelwasserstoff erzeugt wird, der an der Stelle von 2 At. Wasserstoff zwei Atome eines Radicals enthält.

Dafs die Säuren, die wasserfreien Säuren und die Säureäther dasselbe Verhalten zeigen würden, konnte kaum bezweifelt werden; der Versuch hat es in der That bestätigt.

Thiacetsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ (alte Aeq. : $C_4H_4O_2S_2$) habe ich durch Einwirkung des Dreifach- und des Fünffach-Schwefelphosphors auf das Monohydrat der Essigsäure dargestellt. Sie ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit; siedet bei etwa 93° C. und besitzt einen eigenthümlichen, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und an Essigsäure erinnernden Geruch. Sie löst Kalium und beim Erwärmen Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf, und giebt mit Blei ein schwerlösliches Salz, so dafs die Säure Bleizuckerlösung fällt. Aus heifsem Wasser oder Alkohol kann dieses Bleisalz umkrystallisirt werden und stellt dann feine seidenglänzende und frisch

dargestellt vollständig farblose Nadeln dar. Es zersetzt sich trocken sowohl als in Lösung rasch unter Bildung von Schwefelblei. Die Analyse gab 58,8 pC. Pb, die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right\} S$ verlangt 58,0 pC. In der Säure selbst fand ich 41,3 pC. S, die Theorie verlangt 42,1 pC.

Die Thiacetsäure wird von concentrirter Salpetersäure mit Explosion zersetzt; auch das Bleisalz wird lebhaft oxydirt, man erhält Bleisulphat und eine viel Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit. Von Fünffach-Chlorphosphor wird die Säure heftig angegriffen, es entstehen Phosphorsulphochlorid, Chlorothyl *) und Salzsäure.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} S + PCl_5 = C_2H_3O, Cl + HCl + PSCl_3.$$

Die Thiacetsäure entsteht auch in geringer Menge und offenbar durch secundäre Einwirkung bei der Destillation von essigsaurem Natron mit Phosphorpentasulphid.

Thiacetsäureanhydrid (Schwefel-Othyl, Othylthiacetat) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} S$. Phosphorpentasulphid wirkt auf Essigsäureanhydrid in der Kälte kaum ein, bei gelindem Erwärmen tritt lebhafte Reaction ein; durch Destillation erhält man das Thiacetsäureanhydrid als farblose Flüssigkeit von etwa 121° C. Siedepunkt und einem der Thiacetsäure ähnlichen Geruch. In Wasser sinkt es anfangs unzersetzt unter, löst sich dann allmälig auf und zerfällt in Thiacetsäure und Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Wahrscheinlich wird dieselbe Verbindung auch erhalten werden durch Einwirkung von Chlorothyl auf das oben beschriebene Bleisalz, wenigstens wirkt Chlorothyl auf dieses Salz ein unter Bildung von Chlorblei. Da Chlorbenzoyl dieselbe

*) Ich ziehe den von Williamson vorgeschlagenen Namen „Othyl“ für das Radical C_2H_3O dem von Gerhardt gebrauchten „Acetyl“ vor, da letzterer zu Verwechslungen mit dem Acetyl der Radicaltheorie C_2H_3 (alte Aeq. C_4H_3) führen mufs.

Reaction zeigt, erhält man wohl ein intermediäres Anhydrid von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} S.$$

Thiacetsäureäther (Aethylthiacetat) $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S$ entsteht bei der äufserst heftigen Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Essigsäureäther. Er ist leichter als Wasser und in demselben nicht löslich, riecht dem Essigäther ähnlich, doch stark an Schwefelwasserstoff erinnernd, und siedet bei etwa 80° C.

Die eben beschriebenen Substanzen entstehen aus der Säure, dem Säureanhydrid und dem Säureäther ganz in derselben Weise, wie Mercaptan aus Alkohol und Schwefeläthyl aus Aether. Die Zersetzungen, durch welche sie gebildet werden, entsprechen in der That bis zu einem gewissen Grade denen durch die correspondirenden Chlorverbindungen des Phosphors erzeugten; immer jedoch mit dem oben angedeuteten, durch die zweibasische Natur des Schwefels veranlafsten characteristischen Unterschied.

Aus 1 Atom Wasser erhält man durch Dreifach-Schwefelphosphor (z. B.) 1 Atom Schwefelwasserstoff; während 1 Atom Wasser mit Dreifach-Chlorphosphor 2 Atome Salzsäure erzeugt:

$$6 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + P_2S_3 = 3 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S + 2\, PO_3H_3.$$

$$6 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\, PCl_3 = 6\, HCl + 2\, PO_3H_3.$$

Für die Säuren hat man ebenso:

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + P_2S_5 = 5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S + P_2O_5.$$

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + P_2S_5 = 5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} S + P_2O_5.$$

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\, PCl_5 = \frac{5\, C_2H_3O,\ Cl}{5\, HCl} + P_2O_5.$$

$$5 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + 2\, PCl_5 = \frac{5\, C_2H_3O,\ Cl}{5\, C_2H_3O,\ Cl} + P_2O_5.$$

Das gegebene Schema soll natürlich nicht exact Ausdruck der Thatsache seyn, denn es ist einleuchtend, daſs nicht wasserfreie Phosphorsäure erzeugt wird (es entsteht vielmehr Phosphorsäurehydrat, oder eine gepaarte organische Verbindung desselben, oder beide); allein es zeigt, besser als die Darstellung der Endproducte thun würde, die Beziehungen zwischen den mit den Chlor- und den Schwefelverbindungen des Phosphors erhaltenen Reactionen. Man sieht in der That, daſs die Zersetzung im Wesentlichen dieselbe ist : *nur* zerfällt bei Anwendung der Chloride des Phosphors das Product in Chlorothyl und Salzsäure (resp. 2 Atome Chlorothyl), während bei der Anwendung der Schwefelverbindungen des Phosphors beide Gruppen vereinigt bleiben; weil die den 2 Atomen Chlor äquivalente Menge Schwefel nicht theilbar ist.

Ich glaube, bei der Gelegenheit darauf aufmerksam machen zu müssen, daſs die neue (Gerhardt'sche) Schreibweise der Formeln wirklich ein besserer Ausdruck der Thatsache ist, wie die seither gebräuchliche Schreibart. Selbst wenn man, wie dieſs jetzt häufig geschieht, die *neuen Formeln* annimmt, mit Beibehaltung der *alten Aequivalente* (wenn man also Alkohol = $\frac{C_4H_5O}{HO}$; Aether = $\frac{C_4H_5O}{C_4H_5O}$ schreibt etc.); so ist nicht einzusehen, warum Phosphorsulphid aus Alkohol Mercaptan = $\frac{C_4H_5S}{HS}$ erzeugt, während Phosphorchlorid Chloräthyl und Salzsäure bildet ($C_4H_5Cl + HCl$); warum nicht diese eben so wie die beiden Gruppen : $C_4H_5S + HS$ vereinigt bleiben u. s. w. — Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Thatsache, daſs 1 Atom Wasser 2 Atome Wasserstoff und nur 1 Atom Sauerstoff enthält; und daſs die *Einem* untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch 2 theilbar ist, während der

Schwefel, wie Sauerstoff selbst, *zweibasisch* ist, so dafs 1 Atom äquivalent ist 2 Atomen Chlor.

Die folgende Zusammenstellung zeigt deutlich die Beziehungen zwischen der Reihe des Wassers und des Schwefelwasserstoffs einerseits und der Salzsäure andererseits :

Typus Wasser	Typus Schwefelwasserstoff	Typus Salzsäure
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	2 HCl
Alkohol	Mercaptan	Chloräthyl + Salzsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$	$C_2H_5Cl + HCl$
Aether	Schwefeläthyl	Chloräthyl
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$	$2\ C_2H_5Cl$
Essigsäure	Thiacetsäure	Chlorothyl + Salzsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$	$C_2H_3O, Cl + HCl$
Essigs. Anhydrid	Thiacets. Anhydrid	Chlorothyl
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$	$2\ C_2H_3O, Cl$
Essigäther	Thiacetsäureäther	Chlorothyl + Chloräthyl
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$	$C_2H_3O, Cl + C_2H_5Cl.$

Man sieht leicht, dafs bei der im Vorhergehenden beschriebenen Reaction mit den Sulphiden des Phosphors schwefelhaltige organische Verbindungen gebildet werden durch Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel. Die so erzeugten Verbindungen können aber auch noch auf andere Weise erhalten werden, dadurch nämlich, dafs man 1 oder 2 Atome Wasserstoff im Schwefelwasserstoff (H_2S), oder 1 oder 2 Atome Metall in einem Schwefelmetall (M_2S) oder einem Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall (MHS) durch organische Gruppen ersetzt.

Mercaptane und neutrale Schwefelwasserstoffäther sind in der That schon seit lange auf dem Wege erhalten worden.

Die Bildung einer in die Gruppe der Säuren gehörigen Verbindung hat Gerhardt*) bei Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelblei beobachtet. Ich habe in dieser Richtung bis jetzt nur wenig Versuche angestellt und habe nur beobachtet, dafs Chlorbenzoyl von gasförmigem Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird, während es sowohl, als auch Chloräthyl, auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium lebhaft einwirkt, unter Bildung von Chlorkalium.

Ich bin mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und glaube, dafs die angegebene Reaction eine grofse Zahl neuer Verbindungen wird kennen lehren und dafs sie zur besseren Erkenntnifs mancher bekannten Verbindung der organischen und anorganischen Chemie führen wird.

Analyse der Mineralquellen von St. Moritz im Ober-Engadin, Kanton Graubündten;

von Dr. *A. v. Planta* und Dr. *Aug. Kekulé.*

Die nachfolgenden Analysen wurden ausgeführt auf Veranlassung der neuen Actiengesellschaft von St. Moritz, die im Frühjahr 1853 die Fassung der seither benutzten und schon von Paracelsus 1539 gerühmten Sauerquelle hat erneuern und gleichzeitig eine kleinere, seither unbenutzte Quelle hat fassen lassen.

Beide Quellen entspringen etwa 20 Minuten südwestlich vom Dorfe St. Moritz, am Fufse des zur Berninagruppe gehörigen und aus Urgebirge bestehenden Berges Roseg; 1769 Meter über der Meeresfläche.

*) Ann. de chim. et de phys. [3] XXXVII, 285; diese Annalen LXXXVII, 71.

Obgleich die grofse Quelle schon lange bekannt und benutzt ist, existiren doch keine neueren Analysen derselben. Die von Morell*) 1788 und von Capeller**) 1826, können, weil nach einer längst verlassenen Methode ausgeführt, nur qualitative Anhaltspunkte geben. Balard's***) Analyse 1824 ist (wie die Morell's auch) mit nur wenigem, diesem Chemiker zugeschicktem Wasser in Montpellier ausgeführt worden. Die Resultate dieser Analysen werden wir weiter unten zur Vergleichung mittheilen.

Die Untersuchungen an der Quelle wurden vom 7. bis 9. Juli 1853 ausgeführt.

Die *Temperatur* fanden wir bei einer zwischen 8 und 14° R. schwankenden Lufttemperatur bei der :

grössseren (alten) Quelle constant 4½° R.
kleineren (neuen) „ „ 3½° R.

Capeller fand bei der alten Quelle am 13. September 1822 bei 7° R. der Luft 4½° R.

Die *Wassermenge* fanden wir bei der :

grofsen Quelle : 22,000 CC. in 1 Minute.
kleinen Quelle : 2,750 CC. „ 1 „

Das *specifische Gewicht* wurde gefunden :

Grofse Quelle = 1002,15
Kleine Quelle = 1002,39.

Qualitative Prüfung.

Die qualitative Prüfung ergab bei beiden Quellen dasselbe Resultat. Beide geben beim Kochen eine alkalische

---

*) Morell, chem. Untersuchung einiger Gesundbrunnen und Bäder der Schweiz. Bern, 1788.

**) Die vorzüglichsten Sauerquellen in Graubündten, von G. M. Capeller und Dr. J. A. Kaiser. Chur, 1826.

***) Notice sur les eaux minérales de St. Maurice dans la haute Engadine, Canton des Grisons, par Bernhard Heinz, de Samaden. Montpellier, 1824.

Lösung, enthalten also kohlensaures Natron (im Widerspruch mit Capeller und Kaiser, die dessen Abwesenheit besonders hervorheben*). Der Eisengehalt ist im frisch geschöpften, vollständig klaren Wasser leicht nachzuweisen; übereinstimmend mit den Resultaten der quantitativen Analyse ist die Reaction mit Wasser der neuen Quelle stärker, als mit dem der alten.

Aufser Kali, Mangan und Phosphorsäure, die von den früheren Analytikern übersehen worden, haben wir keine neuen Bestandtheile in bestimmbarer Menge gefunden.

Jod konnte in der Mutterlauge von 12 Liter Wasser mit Stärkekleister und rauchender Salpetersäure**) (nicht mit Chlorwasser) nachgewiesen werden; Brom ist mit Aether und Chlorwasser leicht nachzuweisen, doch zu wenig, um mit einiger Sicherheit quantitativ bestimmt werden zu können.

Schwefelwasserstoff konnten wir an der Quelle selbst mit den empfindlichsten Reagentien nicht entdecken; der von Balard gefundene war wohl erst in den ihm zugeschickten Flaschen durch Einwirkung des Korks entstanden.

Baryt, Strontian und Lithion konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen Fluor.

Im Ocker haben wir Arsen und Kupfer, nicht aber Blei nachweisen können.

Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse beider Quellen wurde im Allgemeinen nach dem für alkalische Säuerlinge üblichen Verfahren ausgeführt.

---

*) a. a. O. Seite 23.

**) Ein Gegenversuch mit destillirtem Wasser, Stärke u. derselben Salpetersäure gab durchaus keine Färbung. Sollte vielleicht die von v. Bibra (diese Annalen LXXXVII, 183 [Ueber Badesalz]) beobachtete Färbung darin ihren Grund haben, dafs die von ihm angewandte Salpetersäure aus Chilisalpeter dargestellt und selbst jodhaltig war?

Zur Bestimmung der Alkalien wurde das Wasser für sich, dann mit Chlorbarium und Barytwasser gekocht; nach Entfernung des Baryts eingedampft, zur vollständigen Abscheidung der Kieselerde mit Salzsäure eingetrocknet, dann zur Entfernung der Magnesia mit Quecksilberoxyd behandelt und die Alkalien als Chlormetalle gewogen.

Das kohlensaure Natron wurde, wie gewöhnlich, in Chlornatrium verwandelt und aus der gefundenen Menge Chlorsilber berechnet; dabei wurde zur vollständigen Entfernung der im gekochten Wasser gelösten Magnesia ebenfalls Quecksilberoxyd angewandt.

Zur Bestimmung des Eisens wurde das mit Schwefelammonium gefällte, noch Mangan und phosphorsaure Thonerde haltende Schwefeleisen gelöst; in weinsaurer Lösung nochmals mit Schwefelammonium gefällt und das Eisen als Oxyd gewogen.

Bei der Bestimmung des Mangans wurden Eisen und Mangan durch kohlensauren Baryt getrennt, das Mangan in verschlossenen Gefäfsen mehrmals mit Schwefelammonium gefällt, zuletzt mit Natronlauge als Oxydul niedergeschlagen und als Oxyd-Oxydul gewogen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Thonerde wurde das Eisen aus weinsaurer Lösung mit Schwefelammonium niedergeschlagen; im Filtrat dann bei der grofsen Quelle die Phosphorsäure als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak gefällt und die Thonerde in der Asche des Filtrates bestimmt; bei der kleinen Quelle wurden in der Asche des vom Schwefeleisen erhaltenen Filtrates Phosphorsäure und Thonerde zusammen mit Ammoniak und Schwefelammonium niedergeschlagen.

Die Bestimmungen der Kohlensäure geschahen durch Einfliefsenlassen einer in einem Stechheber gemessenen Wassermenge in ein Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak und Ermittelung der Kohlensäure im erhaltenen Niederschlag.

Die Analyse der Gase geschah nach der älteren Methode: durch Absorption der Kohlensäure mit Kali und Entfernung des Sauerstoffs mittelst Phosphor.

Aus den im Mittel von je zwei Bestimmungen gefundenen Zahlen berechnet sich folgende Zusammenstellung der Resultate für beide Quellen:

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

I. In 1000 Theilen.

	Kleine Quelle.	Grofse Quelle.	Balard, in der gr. Q.
Fixe Bestandtheile:			
Kohlensaurer Kalk	0,8911	0,7264	0,804*)
Kohlensaure Magnesia . . .	0,1583	0,1254	0,043
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,0329	0,0237	0,162
„ Manganoxydul .	0,0043	0,0041	
„ Natron . . .	0,2074	0,1904	0,136
Chlornatrium	0,0404	0,0389	0,075
Schwefelsaures Natron . .	0,3481	0,2723	0,323
„ Kali . . .	0,0205	0,0164	
Kieselerde	0,0495	0,0381	0,070
Phosphorsäure	0,0006	0,0004	
Thonerde	0,0004	0,0003	0,021
Brom, Jod, Fluor } Spuren.			
Summe der fixen Bestandtheile	1,7535	1,4364	
direct bestimmt	1,6860	1,3947	
Gasförmige Bestandtheile.			
Freie und halbfreie Kohlensäure	3,0972	3,0233	
wirklich freie Kohlensäure . .	2,5220	2,5484	
Auf Volumina berechn. beträgt:			
A. bei 0° und 760 MM. Bar.	CC. im Liter		
Freie und halbfreie Kohlensäure	1564,2	1526,9	
wirklich freie Kohlensäure .	1273,7	1287,1	
B bei Quellentemperatur und 615,2 MM. Bar. (Mittlerer Barometerstand von St. Moritz)			
Freie u. halbfreie Kohlensäure	1964,9	1925,1	
wirklich freie Kohlensäure .	1599,9	1622,6	

*) Balard giebt weiter noch an: schwefelsaurer Kalk = 0,011 und ferner: organische (stickstoffhaltige) Materie = 0,028

II. 1 Pfund = 7680 Gran enthält Gran (die kohlensauren Salze, wie oben, als einfache Carbonate berechnet) :

	Kleine Quelle.	Grofse Quelle.	Capeller u. Kaiser, gr. Q.
Fixe Bestandtheile :			
Kohlensauren Kalk	6,844	5,579	2,90 *)
Kohlensaure Magnesia . . .	1,216	0,963	2,40
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,253	0,182	0,32
„ Manganoxydul .	0,033	0,031	—
„ Natron . . .	1,593	1,462	—
Chlornatrium	0,310	0,299	1,25
Schwefelsaures Natron . .	2,673	2,091	2,43
„ Kali . . .	0,157	0,126	—
Kieselerde	0,380	0,293	—
Phosphorsäure	0,005	0,003	—
Thonerde	0,003	0,002	—
Brom, Jod, Fluor } Spuren.			
Summe der fixen Bestandtheile	13,467	11,031	
Gasförm. Bestandtheile.			
Freie u. halbfreie Kohlensäure	23,787	23,219	
wirklich freie Kohlensäure .	19,369	19,571	
Auf Volumina berechn. enthält:			
ein Pfund = 32 C. Zoll.	Cub. Zoll.		
A. Bei 0° und 760 MM. Bar.			
freie u. halbfreie Kohlensäure	50,06	48,86	
wirklich freie Kohlensäure .	40,76	41,19	
B. Bei Qaellentemperatur und dem mittleren Barometerstand v. St. Moritz (615,2 MM.)			
freie u. halbfreie Kohlensäure	62,88	61,60	
wirklich freie Kohlensäure .	51,20	51,93.	

Die im Wasser aufsteigenden Gasblasen enthalten :

Kohlensäure	980,25
Stickstoff	17,17
Sauerstoff	2,58
	1000,00.

*) Capeller und Kaiser geben ferner an : schwefelsauren Kalk 0,30; salzsauren Kalk 0,02; salzsaure Talkerde 0,08; Extractivstoff 0,01.

Das im Wasser gelöste Gas besteht aus :

Kohlensäure	99,65
Stickstoff	0,27
Sauerstoff	0,08

1 Liter Wasser enthält in Lösung CC.

	bei 0° u. 760 MM. Pr.	bei Quellentemp. u. 615,2 MM. B.
Kohlensäure	1287,1	1622,6
Stickstoff	3,72	4,50
Sauerstoff	1,05	1,27.

Nachtrag zu der Abhandlung über künstliche Bildung von Apatit*);

von *Forchhammer*.

Bei meinen fortgesetzten Versuchen über die Bildung des Apatits durch Schmelzen mit Kochsalz fand ich, dafs man auf diese Weise die Bestandtheile des Apatits, namentlich die Phosphorsäure, aus den meisten plutonischen und metamorphischen Gesteinen und deren Verwitterungsproducten, welche den gröfsten Theil unseres Erdballs bilden, ausziehen kann. In Bezug darauf habe ich den Grünstein aus der skandinavischen Ur- und Uebergangs-Formation, aus unserer Geröllstein-Formation und aus der grofsen Trappbildung in Grönland, so wie auch den Basalt von Steinheim und einen grobkörnigen Basalt oder Lava von Island untersucht. Der Apatit wurde ferner aus 3 Varietäten von Granit-Gneus von Bornholm und aus 2 Varietäten von Glimmerschiefer dargestellt. Fowles hat bereits schon auf das ausgebreitete

*) Diese Annalen XC, 77.

Vorkommen der Phosphorsäure in den plutonischen Gebilden der Gebirgsmassen aufmerksam gemacht, und wiewohl Kersten und Elsner diese Thatsache bestritten, so haben doch Svanberg und Struve gleich nach ihrer Entdeckung der Reaction des molybdänsauren Ammoniaks auf Phosphorsäure die allgemeine Verbreitung dieser Säure dadurch wieder nachgewiesen. Meine Untersuchungen können als eine Bestätigung des ausgedehnten Vorkommens der Phosphorsäure im Mineralreiche und besonders in den plutonischen Gebirgsarten angesehen werden, und die Erklärung des ursprünglichen Vorkommens der Phosphorsäure in der Ackererde, dem mittelbaren oder unmittelbaren Product von verwitternden Gebirgsarten, findet also auch keine Schwierigkeit mehr.

Nach der beschriebenen Methode kann man aus der Ackererde selbst, auch in ihren tieferen Schichten, in welche aus der oberen Kruste keine organische Substanz dringt, den Apatit darstellen und dadurch die Gegenwart von Phosphorsäure beweisen. Ich will hier eine solche Untersuchung des Mergels von Möen, der dem Geröllsteinthon angehört und welcher 10 pC. kohlensauren Kalk (zerstörte Kreide) enthält, mittheilen.

Ein Pfund des getrockneten und gesiebten Mergels wurde mit $\frac{1}{2}$ Pfund raffinirtem Kochsalz in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Der Tiegel war mit seinem Deckel bedeckt und dieser mit derselben Thonart aufgekittet. Die Hitze mufste bei diesem Versuche bis zu einem Grade gesteigert werden, bei welchem Gufseisen mit Leichtigkeit schmilzt. Hält der Tiegel die Operation gut aus, ist der Thonkitt gut geschmolzen und nur wenig Kochsalz verflüchtigt, so kann man nach dem Zerschlagen des Tiegels den Salzkuchen von dem Silicat abnehmen. Der durch dieses Schmelzen erhaltene Salzkuchen wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt, und das Fil-

trum nach dem Auswaschen verbrannt. Der Rückstand war nun ein Gemenge von einer braunen glimmerartigen Verbindung, von der ich nachher reden werde, und von Apatit, und als ich ihn mit einer sehr verdünnten Salzsäure in gelinder Wärme behandelte, so löste sich der Apatit daraus auf mit einer nur sehr geringen Menge von den anderen Stoffen. Das Aufgelöste wog 3,725 Gran und war sowohl Chlor- als auch Fluor-Apatit. Berechnet man in dem gemengten Apatit die Phosphorsäure zu 41 pC., so enthält das Pfund von dieser rohen Erde, welche aus einer solchen Tiefe genommen worden war, dafs die Cultur der Oberfläche nicht den geringsten Einflufs darauf gehabt haben konnte, 1,527 Gran oder $\frac{1}{1000}$ Phosphorsäure. Nimmt man ferner an, das die Wurzeln unserer cultivirten Cerealien die Nahrung bis zu 1 Fufs Tiefe aus der Erde ausziehen, so kommen die Pflanzen, welche auf der Oberfläche von 1 Quadratfufs wachsen, mit 1 Cubikfufs Erdboden in Wechselwirkung, und, da 1 Cubikfufs von einer solchen Erde ohne bedeutenden Fehler zu 100 Pfund gerechnet werden kann, so enthält die Erde, welche die auf 1 Quadratfufs wachsenden Pflanzen ernährt, 152,7 Gran Phosphorsäure, welche also für eine dänische Tonne Land = 56000 Quadratfufs ungefähr 1100 Pfund beträgt. Diese Quantität scheint hinreichend zu seyn, um die auf diesem Erdboden wachsenden Pflanzen auf eine Reihe von Jahren mit Phosphorsäure zu versorgen*).

*) Bei uns wird jetzt ein sehr saurer phosphorsaurer Kalk als Düngungsmittel angewandt. Derselbe enthält 10,65 pC. Phosphorsäure, und man betrachtet 600 Pfund für eine Tonne Land als eine hinreichende Düngung auf 3 Jahre. Diefs giebt ungefähr 64 Pfund für die Tonne Land auf 3 Jahre oder 21⅓ Pfund auf 1 Jahr. Demzufolge würde die in der Erde ursprünglich vorkommende und bis jetzt übersehene Quantität von Phosphorsäure für die angebauten Pflanzen auf 54 Jahre ausreichen, selbst unter der Voraussetzung, dafs nichts von der durch die Pflanzen ausgezogenen Phosphor-

Die aus einer solchen Erde oder einer plutonischen Steinart durch Eine Schmelzung ausgezogene Phosphorsäure ist jedoch nicht die ganze Quantität, welche darin vorkommt. Wird das verglaste Silicat zu Pulver gerieben und von Neuem mit Kochsalz geschmolzen, so erhält man eine neue, wiewohl verhältnifsmäfsig geringere Portion von Apatit.

Das Vorkommen des Fluors im Thierreiche setzt auch das Vorkommen desselben im Pflanzenreich voraus, wenn man nicht annehmen will, dafs alles Fluor in den höheren Thierklassen und in den Menschen vom genossenen Wasser herrührt. Wenn das Fluor von der Nahrung aus dem Pflanzenreich herkommt, so mufs es sich in der Erde finden, worin man es aber, so viel mir bekannt, nicht nachgewiesen hat, wiewohl die Bildung vieler Erdarten und besonders unseres Thons, welcher von zerstörtem Granit herrührt, auf den Glimmer als Quelle des Fluors hindeutet. In den Producten vom Schmelzen der Erdarten mit Kochsalz läfst sich inzwischen das Fluor mit grofser Leichtigkeit nachweisen und zwar durch die bekannte Reaction mit Schwefelsäure in einem vollkommen klaren Reagensglase. Unter diesen Umständen greifen sowohl der Apatit als auch die braunen glimmerartigen Blätter das Glas an.

In Rücksicht auf den Gehalt an Phosphorsäure und Fluor habe ich folgende Erdarten untersucht und aus allen Fluor-Chlor-Apatit erhalten : Thonmergel und gelben Thon von Möen, einen Ziegelstein von Cyprinen-Mergel (eine untergeordnete Formation von Geröllsteinbildung, worin die Schalen von Cyprina islandica vorkommen) aus der Gegend von Flensborg, Marschthon von Sylt und Seethon aus der Um-

---

säure der Erde zurückgegeben werde. Jedenfalls dürfte die Phosphorsäure bei der Wirkung des Mergels eine wesentliche Rolle spielen.

gegend von Kopenhagen. Was die Untersuchung der letzteren anbetrifft, so will ich noch hinzufügen, dafs eine Erde, worin humöse und überhaupt kohlehaltige Stoffe vorkommen, vor dem Schmelzen mit Kochsalz in einer Muffel geröstet werden mufs, um die organischen Stoffe darin zu verbrennen. Denn wenn dieses nicht geschieht, so reducirt sich das Eisen, und man erhält ein gröfseres oder kleineres Korn von Gufseisen, welches Phosphor aufgenommen hat.

Die zweite, von dem Kochsalz aufgelöste und daraus beim Erkalten wieder auskrystallisirte Verbindung zeigt sich in Gestalt der bereits ausführlicher erwähnten glimmerartigen Blätter, welche leichter zu sein scheinen, als das schmelzende Kochsalz, indem sie sich vorzüglich in den oberen Theilen des Kochsalzkuchens vorfinden. Sie bilden sehr dünne, biegsame, dunkelbraune oder rothgefärbte durchsichtige Blätter, und besitzen im Aeussern ganz den Character des Glimmers. Sie enthalten Kieselerde, Thonerde, Oxyde vom Eisen, Magnesia, Kali und Fluor; dagegen aber, was sehr auffallend ist, weder Kalk noch Natron, wiewohl sie sich in Kochsalz, welches viel Chlorcalcium enthält, gebildet haben. Die äufseren Eigenschaften dieser interessanten Verbindung und ihre chemische Zusammensetzung lassen kaum noch Zweifel übrig, dafs sie wirklich Glimmer ist, der sich unter dem Einflusse des Kochsalzes auf die zusammengesetzten Silicate des Mergels gebildet hat.

Inzwischen will ich hier nicht weiter auf diese Beobachtungen eingehen, da die Bildung dieser und ähnlicher Substanzen den Gegenstand eines anderen Theiles dieser Untersuchung ausmachen wird.

Die Anwesenheit des Apatits in den skandinavischen Magneteisensteinlagern ist schon früher berührt, und der Gedanke, zu untersuchen, wie sich der Raseneisenstein verhalten werde, wenn man ihn in Verbindung mit Kochsalz

dem Schmelzprocefs unterwürfe, lag nun nicht fern. Da der Raseneisenstein aufser Eisenoxyd und Phosphorsäure auch Kalk, Kieselerde, Titansäure und organische kohlehaltige Substanzen enthält, so war wenigstens die Möglichkeit vorhanden, dafs er durch Schmelzen mit Kochsalz im Grofsen ähnliche Producte liefern werde, wie sie in den skandinavischen Magneteisensteinlagern vorkommen. Die merkwürdigen bituminösen Stoffe in den Magneteisensteinlagern würden der Humussäure in dem Raseneisenstein entsprechen, Kieselerde, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd würden die mannichfaltigen Verbindungen der Amphibol-Reihe bilden, während Apatit- und Titanverbindungen ebenfalls aus den Bestandtheilen des Raseneisensteins zusammengesetzt werden können. Ich schmolz daher 1 Pfund Raseneisenstein mit ½ Pfund Kochsalz zusammen; das Kochsalz trennte sich nicht von dem Eisenoxyd und bildete daher keinen oben darauf abgeschiedenen Kuchen. Dagegen hatten sich Höhlungen gebildet, welche theils leer und theils mit Kochsalz ausgefüllt waren. Beim Auflösen des Kochsalzes, welches die Höhlungen ausfüllte, zeigten sich kleine Nadeln, worin ich nach dem Auflösen in Salzsäure durch molybdänsaures Ammoniak Phosphorsäure fand und durch Schwefelsäure und Weingeist Kalk abscheiden konnte, so dafs sie also Apatit waren. Der Raseneisenstein war schwarz geworden, besafs eine solche Härte, dafs er kaum mit Stahl geritzt werden konnte, einen unvollkommenen muschligen Bruch, und wirkte sehr stark auf die Magnetnadel, ohne polarisch zu seyn. In den gröfseren leeren Höhlungen war die Oberfläche mit kleinen scharfen Krystallen bedeckt, die sich unter der Loupe als regelmässige Octaëder herausstellten; der Raseneisenstein war also in Magneteisenstein verwandelt, und die von dem Eisenoxyd geschiedene Phosphorsäure zur Bildung von Apatit verwandt. Ein vergleichender Versuch, bei dem der Rasen-

eisenstein allein derselben Hitze ausgesetzt wurde, ergab keine Spur von Schmelzung oder Krystallisation; die Farbe war braun geworden, aber etwas dunkler, als der wasserhaltige Raseneisenstein zu haben pflegt.

Diese letzte Beobachtung scheint mir für die Lehre von der Umbildung mechanisch abgesetzter Substanzen zu krystallinischen Verbindungen von Wichtigkeit zu seyn. Wiewohl das Kochsalz keine Verbindung mit dem Eisenoxydoxydul einzugehen scheint, so veranlafst es doch eine Umsetzung der einzelnen Theile, und ähnliche Wirkungen gehen in der Natur gewifs sehr häufig vor.

Untersuchung der Galläpfelgerbsäure;

von *Adolph Strecker*.

Die Verwandlung der *Gerbsäure* (der Galläpfel) in *Gallussäure* hat schon vor längerer Zeit das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, und man suchte dieselbe auf verschiedene Weise zu erklären und durch chemische Formeln ihren quantitativen Verhältnissen nach darzustellen. Die Bedingungen, die zum Eintreten der Verwandlung erforderlich sind, hat man vorerst sorgfältig untersucht, und gefunden, dafs die verschiedensten Einwirkungen im Stande sind, Gerbsäure in Gallussäure überzuführen, z. B. die Einwirkung verdünnter Alkalien oder Säuren bei gelinder Wärme, Berührung mit Fermenten (Hefe, oder besonders der in den Galläpfeln vorhandene stickstoffhaltige Stoff), und zwar sowohl bei Abschlufs der Luft, als auch bei Gegenwart derselben.

Diese Resultate lassen noch eine zweifache Erklärung zu; entweder tritt bei der Verwandlung der Gerbsäure in

Gallussäure sämmtlicher Kohlenstoff der ersteren wieder in letzterer Säure auf, so dafs die Verwandlung durch eine blofse Umsetzung der Atome, vielleicht auch unter Mitwirkung der Elemente des Wassers erfolgt; oder aber es findet eine Spaltung statt, bei welcher neben Gallussäure wenigstens noch ein kohlenstoffhaltiger Stoff entsteht.

Jede dieser Ansichten hat unter den Chemikern Vertreter gefunden. Wetherill*) vermuthete, dafs Gerbsäure und Gallussäure isomer, und dafs daher die früheren Analysen der Gerbsäure ungenau gewesen seyen. Er unterwarf daher die Gerbsäure einer neuen Analyse, die zwar, vielleicht weil er *nur* bei 100° getrocknete Gerbsäure analysirte, weniger Kohlenstoff ergab, als frühere Analytiker (in der bei 120° getrockneten Gerbsäure) gefunden hatten, aber doch noch 1 pC. mehr als der Gallussäure zukommt (Wetherill fand 50,6 pC. Kohlenstoff; die Gallussäure enthält 49,4 pC. Kohlenstoff). Mulder**) suchte hierauf die Ansicht zu begründen, dafs Gerbsäure und Gallussäure durch die Elemente des Wassers in ihrer Zusammensetzung sich unterscheiden, indem er aus den Analysen für die Gerbsäure die Formel $C_{28}H_{10}O_{18}$ aufstellte. Dieser Formel der Gerbsäure zufolge könnte man die Umwandlung derselben in Gallussäure durch folgende Gleichung erklären :

$$\underset{\text{Gerbsäure.}}{C_{28}H_{10}O_{18}} + 2\,HO = 2\,\underset{\text{Gallussäure.}}{(C_{14}H_{6}O_{10})}$$

Auch diese Formel stimmt indessen zu wenig mit Mulder's analytischen Resultaten überein, als dafs sie annehmbar wäre; in der That würden die Analysen der Gerbsäure hiernach einen Ueberschufs von 0,8 pC. Wasserstoff ergeben

---

*) Journal de Pharm. et de Chimie, XII, 107.

**) Scheik. Onderzoek. 4de Deel, p. 639.

haben. *Alle* Analysen der Gerbsäure, obwohl unter sich abweichend, zeigten doch übereinstimmend, dafs die Gerbsäure sowohl mehr Kohlenstoff als auch mehr Wasserstoff enthält, als die Gallussäure, so dafs durch blofse Addition oder Subtraction von Wasser die Zusammensetzung der einen Säure nicht in die der anderen verwandelt werden kann.

Es mufste also neben der Gallussäure noch ein zweiter kohlenstoffhaltiger Körper aus der Gerbsäure hervorgehen.

Schon vor längerer Zeit war Liebig*) durch Vergleichung der seiner Ansicht nach wahrscheinlichsten Zusammensetzung der Gerbsäure mit derjenigen der Gallussäure zu der Ueberzeugung gekommen, dafs der neben Gallussäure entstehende Körper, aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten müsse. Diefs ist mit sehr verschiedenartigen Körpern der Fall, z. B. Essigsäure, Pyrogallussäure, Milchsäure, Zucker oder überhaupt die Gruppe von Stoffen, die man jetzt gewöhnlich *Kohlehydrate* nennt. Essigsäure oder überhaupt mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe liefsen sich aber nicht nachweisen, und das Verhalten der Gerbsäure zu Schwefelsäure schien ihm gegen das Vorhandenseyn von Zucker zu sprechen. Er überliefs daher die Entscheidung künftigen Untersuchungen. Andere Chemiker glaubten dagegen die Bildung von Essigsäure neben Gallussäure annehmen zu können. Es bedurfte daher neuer Versuche, um diese Verwandlung der Gerbsäure, welche offenbar den Schlüssel zu dem Verständnifs der Zusammensetzungsweise der Gerbsäuren enthielt, erklären zu können. Ich habe mich damit gegen Ende des Jahres 1851 beschäftigt, mufste aber bei der Verlegung des Laboratoriums in das neue Universitätsgebäude die Untersuchung unterbrechen,

---

*) Geiger's Pharmacie, bearbeitet von Liebig, S. 854.

und war erst im Jahr 1853 im Stande, dieselbe fortzusetzen.

Fällt man eine wässerige Lösung von Galläpfelgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, und trägt den hierbei sich abscheidenden Niederschlag in kochende verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäurehydrat und 5 Th. Wasser), sättigt nach mehrstündigem Kochen die Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, und versetzt endlich die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung kochend mit essigsaurem Bleioxyd, so enthält die filtrirte farblose Lösung keine Spur von Gallussäure mehr, insofern sie mit Eisenoxydoxydullösung keine Färbung hervorbringt. Scheidet man das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ab, und verdampft die saure Lösung im Wasserbad, so hinterbleibt ein braun gefärbter, syrupartiger Rückstand, dessen Eigenschaften mit denen der Glucose übereinstimmen. Da die braune Färbung erst in Folge des Abdampfens eintritt, so konnte ich durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure einen farblosen Rückstand erhalten. Er besitzt einen schwach süfsen Geschmack, ähnlich wie Zucker, der mit Essigsäure eingedampft wurde, löst sich äufserst leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, obwohl auch dieser beträchtliche Mengen davon aufnimmt und auf Zusatz von Aether wieder fallen läfst. In 85procentigem Weingeist löst sich der Rückstand sehr leicht. Die wässerige Lösung giebt, mit Kupfervitriol und Kali versetzt, eine intensiv blaue Flüssigkeit, die bei längerem Stehen in der Kälte, oder sogleich beim gelinden Erwärmen Kupferoxydul abscheidet. Mit Cholsäure und concentrirter Schwefelsäure erhält man eine violettrothe Flüssigkeit. Mit Hefe versetzt tritt sogleich eine Gährung ein, es entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit läfst bei der Destillation Alkohol übergehen.

Die Analyse des durch Verdampfen im Vacuum dargestellten farblosen Stoffes zeigte endlich, dafs derselbe auch die Zusammensetzung der Glucose besitzt.

0,883 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100°, wobei die feste Masse schmolz und sich etwas färbte, 0,081 Grm. oder 9,2 pC. Wasser.

Die bei 100° getrocknete Substanz (die eine geringe Menge Asche enthielt) wurde mit Kupferoxyd verbrannt; 0,2775 Grm. gaben dabei 0,4035 Grm. Kohlensäure und 0,1665 Grm. Wasser, entsprechend der Zusammensetzung der Glucose $C_{12}H_{12}O_{12}$.

	Glucose	Gefunden
Kohlenstoff	40,0	39,6
Wasserstoff	6,7	6,7
Sauerstoff	53,3	53,7
	100,0	100,0

Die im luftleeren Raume getrocknete Substanz enthielt noch 2 Aeq. Wasser (berechnet 9,1 pC.).

In dem Vorhergehenden ist der Beweis geliefert, dafs bei der Zersetzung der Gerbsäure durch Schwefelsäure neben Gallussäure Zucker (Glucose) entsteht. Aufser diesen beiden Stoffen habe ich in den Bleiniederschlägen keine weiteren nachweisen können. Zwar schied sich bei dem Kochen von Gerbsäure mit Schwefelsäure unter Luftzutritt eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge einer fast farblosen Substanz aus, welche unter dem Mikroscop krystallinisch erschien und in ihren Eigenschaften mit der *Ellagsäure* übereinstimmte; auch färbte sich die Lösung mehr oder weniger braun, eine Färbung, die auch beim Abdampfen der durch essigsaures Bleioxyd entfärbten Lösung in der Wärme wieder eintrat; da aber die Ellagsäure als ein weiteres Zersetzungsproduct der Gallussäure, die braunen Stoffe in ähnlicher Weise als durch weitere Zersetzung des Zuckers entstanden betrachtet werden

können, so erscheint wohl der Schlufs gerechtfertigt, dafs die Gerbsäure (unter Mitwirkung der Elemente des Wassers) sich in Gallussäure und Zucker spaltet, welche Producte wieder secundäre Zerlegungen erfahren können.

In ähnlicher Weise wie die Säuren wirken Alkalien auf die Gerbsäure zersetzend ein; es läfst sich voraussetzen, dafs auch hierbei zuerst Gallussäure und Zucker entstehen, welch' letzterer aber sogleich eine weitere Verwandlung in Glucinsäure und Apoglucinsäure erleidet. Auch bei der Zersetzung der Gerbsäure durch Fermente, z. B. durch Hefe, läfst sich zuerst eine Spaltung in Gallussäure und Zucker annehmen, aber letzterer erleidet rasch die Alkoholgährung, und zerfällt in Alkohol und Kohlensäure. Die Bildung von Alkohol bei längerem Stehen befeuchteter Galläpfel ohne Zusatz von Hefe war schon von Braconnot beobachtet worden, und ich kann dieselbe nur bestätigen. Unter dem Mikroscop beobachtet man hierbei in der gegohrenen Masse deutliche Hefezellen. Der durch Destillation erhaltene Alkohol besitzt einen eigenthümlichen angenehmen Geruch.

Es ist oben schon angeführt worden, wie verschieden die Ansichten der Chemiker über die wahre Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure sind; während Liebig für dieselbe die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ aufstellte, die ziemlich allgemein angenommen wurde, ist Wetherill der Ansicht, dafs sie $C_{14}H_6O_{10}$ sey, wogegen Mulder die Formel $C_{28}H_{10}O_{18}$ für erwiesen hält. Diese bedeutenden Unterschiede sind eine Folge der Schwierigkeiten, welche die genaue Bestimmung der Zusammensetzung und namentlich des Aequivalentes der Gerbsäure darbietet. Da die Säure nicht krystallisirt, sondern stets durch Eindampfen ihrer Lösungen erhalten wird, so läfst sie sich nicht nur schwieriger in reinem Zustande gewinnen, als diefs bei krystallisirbaren Stoffen gelingt, sondern es fehlt auch eine Garantie für ihre Reinheit, wie man solche bei

krystallisirbaren Stoffen durch die Gleichartigkeit der Krystalle sich verschaffen kann. Was die Bestimmung des Aequivalentes der Gerbsäure betrifft, so ist auch diese mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten umgeben, welche theils daraus folgen, dafs die Gerbsäure bei Gegenwart von Basen ungemein leicht durch den Sauerstoff der Luft oder der Metalloxyde Veränderungen erleidet, theils aber auch ihren Ursprung darin haben, dafs die Gerbsäure, wie schwache Säuren diefs zu thun pflegen, zur Bildung basischer Salze geneigt ist. Berücksichtigt man noch dabei, dafs die Gerbsäure eine mehrbasische Säure ist (was ich im Folgenden beweisen zu können glaube) und als solche verschiedene Reihen von Salzen zu bilden im Stande ist, so begreift man leicht die Unsicherheit, welche noch über die wahre Formel der Gerbsäure herrscht, trotz der zahlreichen Untersuchungen, namentlich von Pelouze*), Liebig**), Berzelius***), Büchner †), Wetherill ††) und Mulder †††). Es ergiebt sich daraus, dafs es eine Nothwendigkeit ist, um das gewünschte Ziel zu erreichen, andere Wege einzuschlagen, und zunächst bot sich die eben aufgefundene Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker als ein brauchbares Mittel dar, die Formel der Gerbsäure festzustellen. Zwar ist von einer Seite *) hiergegen eingewendet worden, dafs man hierdurch für denselben Körper zwei Formeln erhalten würde, deren eine aus der Analyse der Salze abgeleitet sey, während

---

*) Diese Annalen X, 145.

**) Ebendaselbst XXVI, 162.

***) Berzelius' Lehrbuch der Chemie VI, 223.

†) Diese Annalen LIII, 175.

††) Journ. de Pharm. et de Chim. XII, 107.

†††) Scheikund. Onderz. 4de Deel, p. 639.

*) Rochleder im Journ. f. pract. Chem LIX, 205.

die andere aus den Zersetzungsproducten folge. Ich kann indessen mit dieser Ansicht mich nur insofern einverstanden erklären, als man zwei oder selbst mehrere *unrichtige* Formeln aus den Salzen sowohl, als auch aus den Zersetzungsproducten herleiten kann, wogegen die *wahre* Formel sowohl den richtigen Analysen der Salze, als auch gleichzeitig den richtig bestimmten Zersetzungsproducten entsprechen mufs.

Die nächste Aufgabe, um zur Formel der Gerbsäure zu gelangen, mufste die genaue Bestimmung ihrer procentischen Zusammensetzung seyn. Die älteren Analysen lassen darüber noch grofse Ungewifsheit, wie folgende Zusammenstellung *) derselben zeigt :

	Berzelius	Liebig	Mulder	van Bijlert **)	Pelouze	Wetherill
Kohlenstoff	51,5	51,5	51,9	51,6 bis 52,2	50,2 bis 50,8	50,6
Wasserstoff	3,8	4,1	3,9	3,6 „ 3,9	4,0 „ 4,4	3,6
Sauerstoff	—	—	—	— —	— —	—

Indem ich die nach Pelouze's Methode aus Galläpfeln dargestellte Säure nach dem Trocknen bei 120° analysirte, erhielt ich Zahlen, welche mit denen von Berzelius, Liebig und theilweise denen von van Bijlert nahe übereinstimmten.

I. 0,3268 Grm. Gerbsäure gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,6160 Grm. Kohlensäure und 0,1160 Grm. Wasser.

II. 0,3895 Grm. derselben Substanz gaben 0,7350 Grm. Kohlensäure und 0,1375 Grm. Wasser.

Die Analysen führen zu folgender procentischen Zusammensetzung :

---

*) Alle Analysen sind auf C = 6, H = 1 umgerechnet.

**) Van Bijlert's Analysen sind in Mulder's Laboratorium ausgeführt und von Mulder (Scheik. Onderzoekingen, 4de Deel, p. 665) veröffentlicht worden.

	I.	II.
Kohlenstoff	51,4	51,5
Wasserstoff	3,9	3,9
Sauerstoff	44,7	44,6
	100,0	100,0.

Ich glaubte mich indessen hiermit nicht begnügen zu können, und da eine jede Garantie für die Reinheit der Substanz (mit Ausnahme der fast vollkommenen Farblosigkeit derselben) fehlte, so suchte ich mir eine solche dadurch zu verschaffen, dafs ich die Säure verschiedenen Reinigungsprocessen unterwarf und die Zusammensetzung des auf diese Weise behandelten Stoffes bestimmte. Blieb die Zusammensetzung ungeändert, so konnte ich eine Homogenität der Substanz mit grofser Wahrscheinlichkeit voraussetzen; änderte sie sich dagegen, so war es bewiesen, dafs verschiedene Stoffe gemischt vorhanden waren, deren Trennung durch ein verschiedenes Verhalten sich ermöglichen liefse.

Die Gerbsäure löst sich in Aether in nicht unbedeutender Menge auf, und zeigt die Eigenthümlichkeit, durch Zusatz von Wasser daraus grofsentheils gefällt zu werden. Setzt man eine kleine Menge Wasser zu der ätherischen Lösung und schüttelt, so bilden sich zwei Schichten : eine untere syrupartige, welche viel Gerbstoff, Wasser und Aether enthält, und eine obere, ätherische, welche nur eine kleine Menge von Gerbstoff zurückhält. Bei einem gröfseren Zusatz von Wasser kommt eine dritte Schicht zum Vorschein, welche sich zwischen den oben erwähnten beiden Schichten scharf begrenzt ablagert, und welche gleichfalls Aether, Gerbstoff und Wasser enthält. Ein noch gröfserer Zusatz von Wasser macht die untere Schicht verschwinden, und man erhält abermals nur zwei Schichten, deren obere die Leichtflüssigkeit des Aethers, die untere aber die Consistenz einer wässerigen Lösung, doch nicht Syrupconsistenz besitzt.

Setzt man zu der ätherischen Lösung des Gerbstoffs so viel Wasser, dafs drei Schichten sich bilden, so mufs die untere sowohl von allen in Aether, als auch von allen in Wasser löslichen Stoffen befreit seyn, im Falle nicht andere Stoffe beigemengt sind, welche dieselbe Eigenthümlichkeit wie die Gerbsäure besitzen; es ist aber bis jetzt kein weiterer Körper von diesen Eigenschaften bekannt. Die syrupdicke klare Schicht wurde durch einen Scheidetrichter abfliefsen gelassen. Es ist eine alte Erfahrung, dafs der Gerbstoff hartnäckig Aether zurückhält, so dafs man ihn selbst durch Erhitzen auf 120° nur schwierig von Aether befreien kann. Diefs geschieht aber leicht, wenn man die syrupdicke Lösung mit Wasser vermischt und kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, wobei der Gerbstoff sich in dem Wasser löst und der Aether leicht entweicht. Diese Lösung wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, die trockne Masse gepulvert und im Luftbade auf 120° bis 130° erhitzt, bis ihr Gewicht constant blieb. Nachdem die Zusammensetzung der so dargestellten farblosen Substanz durch die Analyse festgestellt war, bereitete ich eine concentrirte Lösung derselben in Wasser und schüttelte diese mit Aether, wodurch abermals drei Schichten sich bildeten, deren untere für sich weggenommen, mit Wasser verdünnt, im Vacuum eingedampft wurde. Nach dem Trocknen bei 120° wurde die Zusammensetzung derselben ermittelt (Analysen Nr. 9 und 10), und dieselbe gefunden wie vor der Behandlung. Es läfst sich hieraus schliefsen, dafs schon durch die erste Behandlung eine reine Substanz erhalten worden war.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs die im Platinschiffchen zwischen zwei Uhrgläsern abgewogene, trockne und über Schwefelsäure erkaltete Substanz in eine lange Verbrennungsröhre weit eingeschoben wurde, deren vorderer Theil mit Kupferoxyd gefüllt war, so dafs die beim

Erhitzen entweichenden Dämpfe über das Kupferoxyd streichen und verbrennen mufsten. Während der ganzen Analyse wurde ein langsamer Strom von trocknem Sauerstoffgas eingeleitet, der zuletzt durch atmosphärische Luft ersetzt wurde. Der Kaliapparat war mit einer Kaliröhre versehen.

Ich erhielt dabei folgende Resultate *) :

I. 0,4202 Grm. Substanz der ersten Darstellung gaben 0,8085 Grm. Kohlensäure und 0,1425 Grm. Wasser.

II. 0,2855 Grm. Substanz der zweiten Darstellung gaben 0,5465 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.

III. 0,2184 Grm. Substanz derselben Darstellung gaben 0,4180 Grm. Kohlensäure und 0,0730 Grm. Wasser.

IV. 0,3153 Grm. Substanz der dritten Darstellung gaben 0,6035 Grm. Kohlensäure und 0,1043 Grm. Wasser.

V. 0,3374 Grm. Substanz derselben Darstellung gaben 0,6470 Grm. Kohlensäure und 0,1094 Grm. Wasser.

VI. 0,2318 Grm. Substanz der vierten Darstellung gaben 0,4443 Grm. Kohlensäure und 0,0812 Grm. Wasser.

VII. 0,3984 Grm. Substanz der fünften Darstellung, wobei die syrupdicke Schicht unmittelbar getrocknet wurde, gaben 0,7610 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

VIII. 0,3743 Grm. Substanz derselben Darstellung, die nochmals mit Wasser gekocht worden und im Vacuum eingedampft war, gaben 0,7160 Grm. Kohlensäure und 0,1206 Grm. Wasser.

IX. 0,2695 Grm. der sechsten Darstellung gaben 0,5172 Grm. Kohlensäure und 0,0910 Grm. Wasser.

X. 0,4297 Grm. Substanz der siebenten Darstellung gaben 0,8245 Grm. Kohlensäure und 0,1365 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet :

---

*) Die Analysen IV, VI und VIII sind von meinem Bruder Hermann Strecker ausgeführt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	52,5	52,2	52,2	52,2	52,2	52,3	52,1	52,2	52,3	52,3
Wasserstoff	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,6	3,7	3,5
Sauerstoff	43,7	44,0	44,1	44,1	44,2	43,8	44,1	44,2	44,0	44,2

Die grofse Anzahl obiger übereinstimmender Analysen — bei welchen ich keine Mühe scheute, um für mich die völlige Ueberzeugung ihrer Richtigkeit zu erhalten — zeigt, dafs die auf die angegebene Weise dargestellte Gerbsäure ein homogener Stoff ist, der als chemisch rein betrachtet werden mufs. Die wahre Formel der Gerbsäure läfst sich dagegen ohne Weiteres nicht daraus herleiten, da, wie in allen Fällen, eine grofse Anzahl von Formeln innerhalb der wahrscheinlichen Fehler des Versuchs fällt. Dagegen zeigt es sich, dafs weder Liebig's Formel $C_{18}H_8O_{12}$, noch die Mulder's $C_{28}H_{10}O_{18}$ (die wegen der erwiesenen Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker überhaupt nicht in Betrachtung gezogen zu werden brauchte), noch auch die Formel $C_{40}H_{22}O_{26}$, die ich *) aus vorläufigen Analysen abgeleitet hatte, richtig seyn können. Die aus diesen Formeln berechnete Zusammensetzung ist nämlich :

C_{18}	50,9	C_{40}	51,5	C_{28}	52,2
H_8	3,8	H_{22}	3,9	H_{10}	3,1
O_{12}	45,3	O_{26}	44,6	O_{18}	44,8
	100,0		100,0		100,0.

Der Spaltung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker zufolge mufs dieselbe 2 Atomgruppen enthalten, deren eine 14 Aeq. Kohlenstoff (wie die Gallussäure) enthält, während die andere 12 Aeq. Kohlenstoff (wie der Zucker) begreift. Die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in der Gerbsäure mufs daher entweder seyn :

*) Diese Annalen LXXXI, 250.

$$C_{14} + C_{12} = C_{26}$$
$$\text{oder } 2\,C_{14} + C_{12} = C_{40}$$
$$\text{oder } 3\,C_{14} + C_{12} = C_{54}$$
$$\text{oder auch } C_{14} + 2\,C_{12} = C_{36}.$$

Da ferner die Gallussäure 10 Aeq. Sauerstoff und 6 Aeq. Wasserstoff enthält, der Zucker aber beide Stoffe zu gleichen Aequivalenten, so mufs auch in der Formel des Gerbstoffs die Differenz zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten im ersten Falle 4, im zweiten 8, im dritten Falle 12 seyn, oder allgemein ausgedrückt mufs die

Formel d. Gerbsäure + n HO = m $(C_{14}H_6O_{10})$ + p $(C_{12}H_{12}O_{12})$ seyn.

Da der Erfahrung gemäfs n, m, p ganze Zahlen und nicht wohl gröfser als 10 seyn können, so ist die Zahl der möglichen Formeln, welche zugleich der Zusammensetzung der Gerbsäure entsprechen müssen, sehr beschränkt, ja es bleibt zuletzt nur *eine einzige* übrig, nämlich :

$$C_{54}H_{22}O_{34},$$

nach welcher die Zersetzungsgleichung :

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8\,HO = 3\,(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}$$

sich ergiebt.

Obige Formel entspricht so nahe wie möglich dem aus den Analysen der Gerbsäure abgeleiteten Mittel, nämlich :

	Aeq.	Berechnet		Mittel der Analysen
Kohlenstoff	54	324	52,4	52,3
Wasserstoff	22	22	3,6	3,7
Sauerstoff	34	272	44,0	44,0
		618	100,0	100,0.

Eine weitere Bestätigung dieser Formel liefs sich möglicherweise aus der Bestimmung der Menge des Zuckers oder der Gallussäure gewinnen, welche durch Zersetzung einer bestimmten Menge von Gerbstoff erhalten werden.

Wetherill hat schon die Menge der bei der Zerlegung der Gerbsäure mit Schwefelsäure auftretenden Gallussäure zu

bestimmen gesucht, und wie er mittheilt, dabei aus 100 Theilen Gerbstoff als Maximum 87,4 Theile Gallussäure erhalten. Der Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ zufolge sollte man 82,5 pC. bei 120° getrocknete Gallussäure erhalten. Diefs nähert sich hinlänglich der von Wetherill als Maximum erhaltenen Zahl, wenn man bedenkt, dafs nach dem befolgten Verfahren (Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff) ein Ueberschufs erhalten werden mufste, welcher von den aus dem Zucker entstandenen, die Gallussäure färbenden Stoffen herrührt.

Ich habe versucht, die Menge des bei der Zersetzung der Gerbsäure mit Schwefelsäure entstehenden Zuckers zu bestimmen, und wandte hierbei folgendes Verfahren an. Eine abgewogene Menge trockner Gerbsäure wurde in Wasser gelöst, und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dafs das Verhältnifs von Schwefelsäurehydrat zu Wasser 1 : 8 betrug. Die Mischung wurde theils in mit Korkpfropfen verschlossenen Gläsern im Wasserbade erwärmt, theils in einer Retorte mit langem aufsteigendem Kühlrohr gekocht, so dafs sämmtlicher Wasserdampf verdichtet wieder in die Retorte zurückfliefsen mufste; oder endlich in dicken Röhren vor der Glasbläserlampe luftdicht verschlossen und im Oelbade auf 110 bis 120° erwärmt. Es können hierbei zwei Fehlerquellen auf das Resultat Einflufs haben. Der Gerbstoff wird nämlich von der Schwefelsäure (bei obiger Verdünnung) nur langsam zerlegt, besonders bei 100°, so dafs selbst nach zweitägigem Erwärmen im Wasserbade noch unzersetzter Gerbstoff vorhanden war. Hierdurch wird die Menge des Zuckers natürlich zu niedrig gefunden. Auf der andern Seite ist aber eine weitere Zerlegung des Zuckers in gefärbte Stoffe, selbst bei möglichster Abhaltung der Luft, nicht zu vermeiden, so dafs auch hierdurch der Fehler nach derselben Seite fällt. Letzteren Fehler kann man durch Anwendung einer verdünnteren

Säure und durch Verkürzung der Zeit des Kochens verringern, wobei man aber Gefahr läuft, den ersteren zu vermehren. Man wird es daher begreiflich finden, dafs in vielfältigen Versuchen, die ich in dieser Beziehung angestellt habe, die Menge des erhaltenen Zuckers von 15 pC. aufsteigend bei 22 pC. betrug, während obiger Zersetzungsgleichung zu Folge 29,1 pC. Zucker entstehen müfsten. Die Bestimmung des *einmal gebildeten Zuckers* war nicht schwierig. Nachdem die Schwefelsäure und ein Theil der Gallussäure durch überschüssiges kohlensaures Bleioxyd gefällt worden war, wurde die noch gelöste Gallussäure durch Kochen mit einer kleinen Menge von essigsaurem Bleioxyd *) vollständig ausgefällt, das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde bei 100° getrocknet als Glucose berechnet. Der einzige Verlust, den man hierbei erleiden kann, ist durch die Schwierigkeit des Auswaschens des Bleiniederschlags bedingt; doch kann derselbe bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Wasser nicht bedeutend seyn.

Die Bestimmung der Menge des Zuckers, welche bei der Zerlegung des Gerbstoffs mittelst Fermenten auftritt, habe ich noch nicht versucht; ich beachsichtige, diefs in der Folge zu thun, weil zur Begründung der neuen Formel der Gerbsäure diefs nicht nothwendig erscheint.

Die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ steht in einem einfachen Verhältnifs zu Liebig's Formel $C_{18}H_8O_{12}$, und die nach beiden Formeln berechneten Zusammensetzungen sind nur durch die Elemente des Wassers von einander verschieden. Es ist nämlich :

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 2\ HO = 3\ (C_{18}H_8O_{12}).$$

---

*) Ohne Zusatz von essigsaurem Bleioxyd liefs sich die Gallussäure bei halbstündigem Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd nicht völlig der Lösung entziehen.

Anders verhält es sich mit dem Aequivalent, welches nach der neuen Formel fast dreimal so grofs erscheint, als nach der älteren.

Es wirft sich nun die weitere Frage auf, wie viele Aequivalente durch Metalloxyde vertretbaren Wassers in obiger Formel der Gerbsäure enthalten sind. Mulder nimmt mehrere Hydrate der Gerbsäure an, und glaubt namentlich, dafs die von Pelouze analysirte Säure, welche im Mittel der Analysen 50,6 pC. Kohlenstoff gab, ein *zweites Hydrat* sey, welchem er die Formel $C_{28}H_{11}O_{19}$ beilegt. Obwohl nun alle Analysen des Gerbstoffs, welche einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff ergaben, als der Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ zukommt, durch *Hinzurechnen* von Wasser zu trocknem Gerbstoff annähernd mit Formeln in Uebereinstimmung gebracht werden können, so ist doch damit die Existenz verschiedener Hydrate um so weniger erwiesen, als Pelouze seine Säure bei 120° trocknete, derselben Temperatur also, bei welcher die Zusammensetzung der Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ entsprechend gefunden wurde. Dafs die Gerbsäure dieselbe Zusammensetzung besitzt, mag sie bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, bei 120° oder bei 150 bis 160° getrocknet seyn, ergiebt sich aus folgenden Versuchen.

Gepulverte Gerbsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, und als sie zuletzt nach Verlauf von 24 Stunden nur noch 2 Milligramm an Gewicht verlor, im Luftbad bei 120° getrocknet. Sie verlor hierbei nur noch 0,8 pC. (1,203 verloren bei 120° 0,010). Eine andere Probe Gerbstoff wurde auf 150 bis 160° im Luftbade erhitzt, wobei sie eine etwas dunklere Färbung annahm, was den Anfang der Zersetzung anzudeuten schien. Bei der Verbrennung dieser Säure gaben 0,3292 Grm. Substanz 0,6275 Grm. Kohlensäure und 0,1060 Grm. Wasser.

Diefs stimmt mit der Zusammensetzung der unveränderten Gerbsäure nahe überein.

	Gerbsäure	Gefunden
Kohlenstoff	52,4	52,0
Wasserstoff	3,6	3,6
Sauerstoff	44,0	44,4
	100,0	100,0.

Nachdem hierdurch nachgewiesen war, dafs die Gerbsäure kein ohne weitere Zersetzung durch Erhitzen austreibbares Wasser enthält, versuchte ich, wie viel Wasser durch Metalloxyde substituirt werden könne. Ich habe auf zweierlei Weise diefs zu ermitteln gesucht, nämlich durch unmittelbare Bestimmung, sowie durch die Analyse trockner Salze. Trockner Gerbstoff wurde in Wasser gelöst und mit der fünf- bis sechsfachen Menge geglühten Bleioxyds versetzt, im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand bei 120° bis 130° getrocknet. Bei weiterem Erhitzen auf 140° veränderte sich das Gewicht nicht, aber bei 150° bis 160° trat unter Zersetzung des Gerbstoffs ein neuer Gewichtsverlust ein. Es zeigte sich hierbei die Schwierigkeit, die vollständige Verbindung der Gerbsäure mit dem Bleioxyd zu bewirken, da trotz des grofsen Ueberschusses an Oxyd ein Theil der Gerbsäure im Wasser gelöst und als eine Haut beim Eintrocknen zurückblieb. Vermuthlich hüllt das anfangs gebildete gerbsaure Bleioxyd das unverbundene Bleioxyd mechanisch ein, so dafs selbst beim Umrühren mit dem Glasstab die Berührung des gelösten Gerbstoffs mit dem Bleioxyd verhindert wird. Durch abermaligen Zusatz von Wasser und Umrühren konnte zwar ein weiterer Antheil Gerbsäure an das Bleioxyd gebunden werden (was sich durch Gewichtsverlust beim Trocknen, sowie auch durch den Anschein bemerklich machte), aber beim Auskochen der eingetrockneten Masse mit Wasser ging noch immer eine gewisse Menge von Gerbstoff in Lösung

über. Andererseits erleidet der Gerbstoff in Verbindung mit Bleioxyd eine Veränderung durch den Sauerstoff der Luft, wobei Wasserstoff eintritt, so dafs auch hierdurch der Versuch an Genauigkeit beeinträchtigt werden mufs. Da es indessen hierbei nur darauf ankam, ob nach obiger Formel 1, 2, 3, 4 . . . Aequivalente Wasser austreten, was einem Gewichtsverlust von beziehungsweise 1,5; 2,9; 4,4; 5,8 pC. u. s. w. entspricht, so konnte der Versuch immerhin eine Bestimmung der Anzahl der Aequivalente erlauben.

I. 1,656 Grm. bei 120° getrockneter Gerbstoff verloren durch Bleioxyd 0,0615 Grm. und bei abermaliger Wiederholung noch 0,0065 Grm. Wasser.

II. 1,1224 Grm. verloren ebenso 0,0500 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	I.	II.	Berechnet	
Hypothetisch trockner Gerbstoff	95,9	95,6	$C_{54}H_{19}O_{31}$	95,6
Wasser	4,1	4,4	3 HO	4,4
	100,0	100,0		100,0.

In dem Versuch II löste sich beim Kochen mit Wasser nur eine sehr geringe Menge von unverbundenem Gerbstoff auf, und diese konnte auf das Resultat keinen irgend bedeutenden Einflufs haben, so dafs der Fehler durch den unvermeidlichen Verlust an Wasserstoff compensirt worden zu seyn scheint.

Auch Mulder hat schon auf demselben Weg die Menge des durch Metalloxyde vertretbaren Wassers in der trocknen Gerbsäure zu bestimmen versucht. Er beschreibt indessen nicht näher das dabei eingehaltene Verfahren, und scheint die Schwierigkeit, sämmtliche Gerbsäure an Bleioxyd zu binden, nicht wahrgenommen zu haben. Er erhielt in 3 Versuchen 2,9 bis 3,0 pC. Wasser, in einem vierten Versuch 4,5 pC. und in einem fünften 7 pC. Verlust. Den gröfsern Verlust an Wasser in den beiden letzten Versuchen schreibt er der Gegenwart von beigemengter Gallussäure zu, in welcher er

21 pC. durch Metalloxyde vertretbares Wasser annimmt. Da Mulder indessen nicht angiebt, dafs er darin Gallussäure nachgewiesen habe, und es mir unannehmbar zu seyn scheint, dafs man zu quantitativen Versuchen einen Stoff anwenden möchte, in dem man die Gegenwart einer Verunreinigung nachgewiesen hat, welche das Resultat des Versuchs gänzlich verändert und unbrauchbar macht, so glaube ich, dafs Mulder nur aus dem gröfseren Verlust auf die Unreinheit seiner Gerbsäure geschlossen hat, und nehme den vierten Versuch als eine Bestätigung meiner beiden Versuche an, während ich die drei ersten niedrigeren Bestimmungen mir dadurch erkläre, dafs nicht sämmtlicher Gerbstoff mit dem Bleioxyd in Verbindung trat.

Nach meinen Bestimmungen ist die Gerbsäure eine dreibasische Säure, welche in ihren neutralen Salzen die Formel 3 MO, $C_{54}H_{19}O_{31}$ hat. Damit stimmen auch die Analysen der Salze der Gerbsäure überein, so weit man ihnen meiner Ansicht nach Stimmrecht geben kann.

Manche Chemiker scheinen eine eigenthümliche Vorliebe für die Verbindungen des Bleioxyds zur Bestimmung des Aequivalents organischer Stoffe zu haben, obwohl die Neigung dieses Oxydes, basische Salze zu bilden und überhaupt in vielfachen Verhältnissen besonders mit schwachen Säuren sich zu vereinigen, die Wahl dieses Metalloxydes auf die nothwendigsten Fälle beschränken sollte. Wenn man sich erinnert, dafs das Bleioxyd selbst mit der verhältnifsmäfsig starken Essigsäure nicht weniger als 5 eigenthümliche Salze bildet, so ist es einleuchtend, dafs mit schwächeren Säuren diefs in noch viel höherem Grade der Fall seyn wird, und da man in der Regel nicht bestimmen kann, welches Bleisalz das *neutrale* ist, so hängt es von Zufälligkeiten oder der Willkür ab, wie hoch man das Aequivalent eines solchen Stoffes setzen wird. Die verschiedenen Untersuchungen der

Gerbsäure haben uns schon mit einer Menge von Bleisalzen dieser Säure bekannt gemacht, wie folgende Angabe ihres procentischen Bleioxydgehalts zeigt :

35	pC.	Bleioxyd	Pelouze, Berzelius, Mulder.
39	„	„	Mulder.
42	„	„	Mulder.
50	„	„	van Bijlert.
53	„	„	van Bijlert.
58	„	„	van Bijlert, Mulder.
62	„	„	Mulder.
63-64	„	„	Liebig.

Ich kann diese Zahl noch vermehren, glaube aber keineswegs, dafs dieselben sämmtlich bestimmte Verbindungen sind, sondern ich halte sie gröfstentheils für Mischungen eigenthümlicher Bleisalze. Drei von diesen Salzen scheinen stets von nahezu constantem Gehalt an Bleioxyd dargestellt werden zu können.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Gerbsäure in der Kälte oder bei 40 bis 50° eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so dafs noch ein Theil des Gerbstoffs in Lösung bleibt, so enthält der fast farblose Niederschlag etwa 35 pC. Bleioxyd, wie die Versuche von Pelouze, Berzelius und Mulder zeigen, die ich nur bestätigen kann. Verfährt man dagegen umgekehrt, und setzt zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd so viel von einer verdünnten Lösung von Gerbsäure, dafs noch ein Theil des essigsauren Bleioxyds unzersetzt bleibt, so enthält der gelbgefärbte Niederschlag etwa 64 pC. Bleioxyd, wie Liebig fand, was ich gleichfalls bestätigen kann. Setzt man dagegen zu einer lauwarmen Lösung von Gerbstoff einen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd, so enthält der Niederschlag etwa 52 pC. Bleioxyd.

Diese Bleiniederschläge lassen sich nur schwierig auswaschen, besonders die kalt gefällten, so dafs eine geraume Zeit erforderlich ist, bevor die ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff nur noch Spuren von gelöstem Bleioxyd (oder bei dem ersten Salz Spuren von Gerbstoff) zu erkennen giebt. Der feuchte Niederschlag erleidet aber durch den Sauerstoff der Luft eine Veränderung, die sich bald durch eine dunklere, auf der Oberfläche desselben selbst bräunliche Färbung zu erkennen giebt. Bringt man etwas von dem feuchten Niederschlag in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und durch Quecksilber abgesperrte Röhre, so beobachtet man bald eine Verminderung des Gasvolums. Dafs hierbei der Wasserstoff der Gerbsäure eine Oxydation erleidet, ergiebt sich aus den mitzutheilenden Analysen der Bleiniederschläge. Ich habe den durch diese Oxydation bewirkten Fehler, nachdem ich ihn bemerkt hatte, durch möglichste Abhaltung der Luft, Auswaschen durch Decantiren mit kochendem Wasser, und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure möglichst zu verringern gesucht, ohne ihn jedoch ganz vermeiden zu können. Der trockne Niederschlag besafs stets eine schmutzige, meist grünliche Farbe; nach dem Erhitzen auf 120° veränderte er seine Farbe nicht wesentlich, auch konnte ich keine weitergehende Oxydation bemerken; dagegen schienen die Bleisalze mit dem gröfsten Gehalt an Bleioxyd (64 pC.) beim Erhitzen unter Zutritt der Luft langsam Kohlensäure aufzunehmen, da sie, nachdem sie nicht mehr an Gewicht verloren, bei länger fortgesetztem Erwärmen im Luftbade sehr allmälig an Gewicht zunahmen. Bei der darauf vorgenommenen Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure entwickelten sich einzelne kleine Gasbläschen, vermuthlich Kohlensäure.

Erstes Bleisalz. Zu überschüssiger Gerbsäure wurde essigsaures Bleioxyd gesetzt, und der ausgewaschene Niederschlag im Vacuum getrocknet.

1,049 Grm. verloren bei 120° 0,0290 Grm. Wasser = 2,8 pC.
1,106 „ „ „ „ 0,0314 „ „ = 2,8 „

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse :

I. 0,2555 Grm. lieferten 0,0925 Grm. Bleioxyd.
II. 0,5905 „ „ 0,2135 „ „
III. 0,3730 „ „ 0,4610 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

Diese Resultate entsprechen annähernd der Formel

$$C_{54}H_{19}O_{31} + 3\ PbO,$$

nach welcher die procentische Zusammensetzung sich in folgender Weise mit den Analysen vergleicht :

	Aeq.	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Kohlenstoff	54	324	35,0	—	—	33,7
Wasserstoff	19	19	2,1	—	—	1,9
Sauerstoff	31	248	26,7	—	—	—
Bleioxyd	3	334,8	36,2	36,2	36,2	—
		925,8	100,0.			

Der Verlust bei 120° entspricht genau 3 Aeq. Wasser.

Zweites Bleisalz. Zu überschüssigem essigsaurem Bleioxyd wurde kochend eine verdünnte Lösung von Gerbsäure gesetzt und der Niederschlag einige Minuten kochen gelassen. Der im Vacuum getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse :

0,5415 Grm. lieferten 0,3425 Grm. Bleioxyd, mithin 63,2 pC.

1,0884 Grm. gaben 0,7680 Grm. Kohlensäure und 0,1080 Grm. Wasser.

Beim Trocknen bei 120° verlor das Salz 1,7 pC.

0,6415 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,4170 Grm. Bleioxyd, oder 65,0 pC.

Nach diesen Bestimmungen enthält der Niederschlag zwischen 9 und 10 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Gerbsäure, entspricht aber keinem einfachen Verhältnifs. Berechnet man die procentische Zusammensetzung der mit Bleioxyd verbundenen Substanz, so erhält man :

	Im Vacuum getrocknet	Bei 120° getrocknet
Kohlenstoff	52,4	54,8
Wasserstoff	3,0	2,6
Sauerstoff	44,6	43,3
	100,0	100,0.

Bei einer andern Darstellung erhielt ich eine etwas abweichende Zusammensetzung.

I. 0,7670 Grm. im Vacuum getrockneten Bleisalzes gaben bei der Verbrennung 0,5105 Grm. Kohlensäure und 0,0675 Grm. Wasser.

II. 1,0780 Grm. desselben Bleisalzes gaben 0,9340 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

1,4605 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0225 oder 1,54 pC. Wasser.

III. 0,4875 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,3155 Grm. Bleioxyd.

Diesen Bestimmungen zufolge entspricht das im Vacuum getrocknete Salz nahezu der Folmel $C_{54}H_{22}O_{34}$ + 10 PbO, und das bei 120° getrocknete $C_{54}H_{19}O_{31}$ + 10 PbO.

3 Aeq. Wasser (berechnet 1,5 pC.) entweichen bei 120°.

	Im Vacuum getrocknet			Bei 120° getrocknet	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
		I.	II.		III.
Kohlenstoff	18,6	18,2	—	18,9	—
Wasserstoff	1,2	1,0	—	1,1	—
Sauerstoff	15,9	—	—	14,6	—
Bleioxyd	64,3	—	63,7	65,4	64,7
	100,0			100,0.	

Drittes Bleisalz. Eine wässerige Lösung von Gerbstoff wurde in gelinder Wärme durch Zusatz von überschüssigem essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der im Vacuum getrocknete Niederschlag wurde analysirt.

I. 0,3870 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3535 Grm. Kohlensäure und 0,0495 Grm. Wasser.

II. 0,3060 Grm. desselben Salzes gaben 0,2805 Grm. Kohlensäure und 0,0405 Grm. Wasser.

III. 0,5350 Grm. gaben 0,2820 Grm. Bleioxyd.

IV. 0,1780 Grm. gaben 0,0941 Grm. Bleioxyd.

Diese Zahlen nähern sich der Formel $C_{54}H_{22}O_{34} + 6\,PbO$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	25,2	24,9	24,8	—	—
Wasserstoff	1,7	1,4	1,4	—	—
Sauerstoff	21,1	—	—	—	—
Bleioxyd	52,0	—	—	52,7	52,9
	100,0.				

Beim Erhitzen auf 120° verlor das im Vacuum getrocknete Salz 2,2 pC. (1,1850 Grm. verloren 0,0260 Grm.), entsprechend 3 Aeq. Wasser (berechnet 2,1 pC.), wonach die Formel des trocknen Salzes $C_{54}H_{19}O_{31} + 6\ PbO$ ist.

Ich unterlasse es, noch mehrere Analysen ähnlicher Bleiniederschläge anzuführen, die alle im Wesentlichen darin übereinstimmen, dafs in den bei 120° getrockneten Bleisalzen der Gerbsäure die organische Substanz *annähernd* die Zusammensetzung

C_{54}	54,8
H_{19}	3,2
O_{31}	42,0
	100,0

besitzt, wenn man dabei berücksichtigt, dafs in Folge der Einwirkung der Luft ein Theil des Wasserstoffs austrat, wodurch in allen Analysen weniger Wasserstoff gefunden wurde, als der Theorie entspricht. Die Bleisalze, welche Pelouze und Berzelius analysirt haben, entsprechen dem oben an-

geführten *ersten Bleisalz*, waren aber nicht völlig von Wasser befreit. Berzelius' Analysen sind genau durch die Formel $C_{34}H_{19}O_{31}$ + 3 PbO + 4 HO, Pelouze's ebenso durch $C_{34}H_{19}O_{31}$ + 3 PbO + 5 HO ausdrückbar.

Mit den oben angeführten Analysen stimmen im Allgemeinen auch die zahlreichen Analysen der Bleioxydverbindungen der Gerbsäure überein, welche Mulder und van Bijlert mitgetheilt haben. Ich habe schon früher den Gehalt an Bleioxyd in denselben angeführt, und füge nun noch hinzu, dafs die mit Bleioxyd verbundene organische Substanz nach dem Trocknen bei 120° im Mittel von 13 Analysen (welche zwischen 52,1 bis 54,3 pC. Kohlenstoff, 2,7 bis 3,2 pC. Wasserstoff schwankten) folgende Zusammensetzung zeigte :

Kohlenstoff	53,2
Wasserstoff	2,9
Sauerstoff	43,9
	100,0.

Mulder glaubte, den Bleisalzen der Gerbsäure vorzugsweise Stimmrecht bei der Bestimmung der Formel der Gerbsäure beilegen zu müssen, während die leichte Zersetzbarkeit der Gerbsäure in ihrer Verbindung mit Bleioxyd der Aufmerksamkeit desselben entgangen zu seyn scheint.

Erhitzt man die bei 120° getrockneten Bleisalze höher, so erleiden sie keinen weiteren Gewichtsverlust bis bei etwa 150°, wobei flüchtige, brenzlich riechende organische Stoffe sich entwickeln. Ich habe den bei 150° im Luftbad erhaltenen Rückstand analysirt (nachdem das Bleisalz III 12 pC. an Gewicht verloren hatte) und darin 60 pC. Bleioxyd, 22,4 pC. Kohlenstoff und 1,2 pC. Wasserstoff gefunden (0,4480 Grm. Substanz gaben 0,3415 Grm. Kohlensäure und 0,0485 Grm. Wasser). Dasselbe Salz hatte nach dem Trocknen bei 120° 24,9 pC. Kohlenstoff und 1,4 pC. Wasserstoff gegeben.

Dieser Versuch zeigt, dafs aus den bei 120° getrockneten Bleisalzen der Gerbsäure in höherer Temperatur kein Wasser ohne weiter gehende Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden kann. Aus den Analysen der Bleisalze ergiebt sich daher gleichfalls, dafs in der Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ nur 3 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthalten sind.

Man hat früher in der Formel $C_{18}H_{8}O_{12}$ gleichfalls 3 Aeq. basisches Wasser angenommen, und das neutrale Bleisalz nach der Formel 3 PbO, $C_{18}H_{5}O_{9}$ zusammengesetzt angenommen. Hiernach würde die Zusammensetzung des in dem Bleisalz mit Bleioxyd vereinigten organischen Stoffes sich in folgender Weise berechnen :

Kohlenstoff	58,4
Wasserstoff	2,7
Sauerstoff	38,9
	100,0.

Mulder, van Bijlert und ich haben indessen selbst in den Bleiniederschlägen mit dem höchsten Gehalt an Bleioxyd (62 bis 65 pC.) niemals einen höheren Gehalt an Kohlenstoff als 55 pC. (in der an Bleioxyd gebundenen wasserfreien Gerbsäure) gefunden. Die Ansicht, dafs die wasserfreie Gerbsäure in ihren neutralen Salzen nach der Formel $C_{18}H_{5}O_{9}$ (welche wir nach dem im Vorhergehenden angeführten Analysen auf $C_{54}H_{15}O_{27}$ erhöhen müfsten) zusammengesetzt sei, wurde aus der Analyse eines Bleisalzes abgeleitet, welche Liebig*) mitgetheilt hat. Die Resultate, welche Liebig hierbei erhielt, stimmen aber weit besser mit der Formel $C_{54}H_{19}O_{31} + 9PbO$ überein, als mit der älteren Formel, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt.

---

*) Diese Annalen XXVI, 130.

Berechnet		Berechnet		Gefunden
C_{18}	20,8	C_{54}	20,3	20,1
H_{8}	1,0	H_{19}	1,2	1,1
O_{9}	23,8	O_{31}	25,5	—
3 PbO	64,4	9 PbO	63,0	63,0 bis 64,0
	100,0		100,0	100,0.

Ich kann daher auch in diesem Versuch Liebig's nur eine Bestätigung der aus allen oben mitgetheilten Versuchen abgeleiteten Formel erkennen.

Da es sich gezeigt hat, dafs die Gerbsäure durch Digeriren mit überschüssigem Bleioxyd nur 3 Aeq. Wasser verliert; dafs in allen bei 120° getrockneten Bleisalzen derselben, mögen darin 3, 6, 9 oder 10 Aeq. Bleioxyd auf 54 Aeq. Kohlenstoff enthalten seyn, der mit Bleioxyd verbundene organische Stoff wesentlich gleich zusammengesetzt ist, und sich durch die Elemente von 3 Aeq. Wasser von der freien Gerbsäure unterscheidet : so müssen wir das Bleisalz mit 3 Aeq. Bleioxyd für das neutrale Salz, alle übrigen Bleisalze aber für basische Salze ansehen, insofern die übrigen Aequivalente Bleioxyd kein Wasser in der Säure substituiren. Man könnte vielleicht als eine Bestätigung dieser Ansicht die Beobachtung geltend machen, dafs die neutralen Bleioxydsalze farbloser Säuren durchgehends ungefärbt sind, die basischen dagegen in der Regel eine gelbe Farbe besitzen; in frisch gefälltem Zustande sind alle Verbindungen der Gerbsäure mit Bleioxyd, welche mehr als 3 Aeq. Bleioxyd enthalten, gelb gefärbt, und nur das oben angeführte Bleisalz mit 3 Aeq. Bleioxyd ist weifs.

Man könnte es zwar auffallend finden, dafs aus einer Lösung von *neutralem* essigsaurem Bleioxyd durch Gerbsäure ein *basisches* Bleioxydsalz gefällt wird, welches sich trotz der frei werdenden Essigsäure beim Kochen unverändert erhält; doch steht diese Eigenschaft der Gerbsäure keineswegs

vereinzelt da, und ich werde aufserdem bei der Gallussäure ein ähnliches Verhalten nachzuweisen im Stande seyn.

Was die übrigen bis jetzt untersuchten Salze der Gerbsäure betrifft, so lassen sie sich gröfstentheils ungezwungen mit der neuen Formel der Gerbsäure in Uebereinstimmung bringen. Man hat dabei natürlich der leichten Zersetzbarkeit der Gerbsäure bei Gegenwart von Basen Rechnung zu tragen, und ich sehe in der Uebereinstimmung derselben mit der Theorie kaum eine Bestätigung letzterer, da dieselben sich eben so gut mit anderen Formeln in Uebereinstimmung bringen lassen. In der That hat nicht nur Büchner die von ihm untersuchten Salze seiner Formel der Gerbsäure $C_{18}H_8O_{12}$ entsprechend gefunden, sondern auch Mulder führt dieselben mit zur Begründung seiner Formel $C_{28}H_{10}O_{18}$ an, und ich selbst habe, zur Zeit als ich noch 40 Aeq. Kohlenstoff in der Gerbsäure annehmen zu können glaubte, dieselben Salze nicht im Widerspruch damit gefunden.

Büchner hat die Verbindungen der Gerbsäure mit Kali, Natron, Baryt und Ammoniak untersucht. Da diese Basen die Oxydation der Gerbsäure sehr begünstigen, besonders wenn sie im Ueberschufs angewendet werden, so wurde zur Darstellung der Alkalisalze eine alkoholische Gerbsäurelösung mit soviel einer alkoholischen Alkalilösung versetzt, dafs noch Gerbsäure im Ueberschufs vorhanden war, das gefällte Salz mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Die getrockneten Salze waren entweder bräunlich, oder sie lösten sich in Wasser mit grüner oder brauner Färbung, ein Beweis, dafs die in ihnen enthaltene Gerbsäure eine Veränderung erlitten hatte, die indessen den Analysen zufolge nicht bedeutend gewesen seyn kann. Doch ergaben manche Analysen einen zu kleinen Wasserstoffgehalt.

Die neue Formel der Gerbsäure läfst sich theils unmittelbar mit Büchner's Formeln der Salze in Uebereinstimmung

bringen (in welchem Falle jedoch angenommen werden mufs, dafs die analysirten Salze noch Wasser enthielten, welches bei 100° nicht entweicht), oder es müssen Aenderungen gemacht werden. Das *gerbsaure Kali* $C_{54}H_{22}O_{34} + 2KO$ (Büchner) und das eine *Barytsalz* $C_{54}H_{24}O_{36} + 4BaO$ (Büchner) könnte man durch die Formeln $C_{54}H_{20}O_{32} + 2KO + 2HO$ und $C_{54}H_{22}O_{34} + 3BaO + BaO, HO$ ausdrücken; das *Natronsalz*, eine schwach bräunliche, harzähnliche Materie von der Zusammensetzung $5(C_{18}H_8O_{12}) + 4NaO - 4HO$ (Büchner) liefse sich durch die Formel $2(C_{54}H_{22}O_{34}) + 5NaO$ darstellen, wonach es eine Mischung oder Verbindung der zwei Salze $C_{54}H_{22}O_{34} + 3NaO$ und $C_{54}H_{22}O_{34} + 2NaO$ wäre. Das andere Barytsalz $4(C_{18}H_8O_{12}) + 3BaO$ nach Büchner, welches durch Fällen von gerbsaurem Natron mit Chlorbarium dargestellt, nur einmal analysirt wurde, ist wie obiges Natronsalz eine Mischung

von $C_{54}H_{22}O_{34} + 3BaO$
und $C_{54}H_{22}O_{34} + 2BaO$

im Verhältnifs von etwa 1 : 3.

Was die durch die Einwirkung von Ammoniak auf Gerbsäure in alkoholischer Lösung dargestellte Substanz betrifft, so giebt ihr Büchner die Formel $C_{36}H_{17}NO_{22} = 2(C_{18}H_8O_{12}) + NH_3 - 2HO$, wonach sie eine amidartige Verbindung wäre. Wenn gleich die Eigenschaften dieses Stoffes (braune harzartige Masse) kein Vertrauen zu ihrer Reinheit erwecken, so kann man immerhin die analytischen Resultate durch die Formel $2(C_{54}H_{22}O_{34}) + 3NH_3 - 2HO = C_{108}H_{51}N_3O_{66}$ ausdrücken, welche das Dreifache von Büchner's Formel ist. Hiernach wäre dieselbe das Ammoniaksalz einer Amidsäure der Gerbsäure.

Ich stelle noch die berechnete Zusammensetzung derjenigen Salze, für welche ich eine Aenderung der Formel annahm, mit Büchner's analytischen Resultaten zusammen.

	Gerbsaures Natron,		*Gerbsaurer Baryt,*	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	46,6	46,3 bis 47,2	34,7	34,0
Wasserstoff	3,2	3,1 „ 3,4	2,5	2,3
Basis	11,1	10,0 „ 11,0	32,8	32,2.

Für das gerbsaure Eisenoxyd hat Pelouze*) die Formel 3 $(C_{18}H_8O_{12}) + Fe_2O_3$ angenommen, welche 11,2 pC. Eisenoxyd verlangt, während er in dem bei 120° getrockneten gerbsauren Eisenoxyd 12,0 pC. Eisenoxyd fand, was mit der Formel $C_{54}H_{19}O_{31} + Fe_2O_3$ genau übereinstimmt (berechnet 11,9 pC. Eisenoxyd). In gleicher Weise fand er das gerbsaure Antimonoxyd zusammengesetzt nach der Formel 3 $(C_{18}H_8O_{12}) + SbO_3$, die wir gleichfalls beibehalten können.

Es ist nach Berzelius' Vorgang allgemein angenommen worden, dafs die Galläpfelgerbsäure, aufser mit Basen, auch mit vielen Säuren Verbindungen eingehe, und Berzelius führt selbst an, dafs sie mit Schwefelsäure zwei verschiedene Verbindungen bilde. In dieser Hinsicht stünde das Verhalten der Gerbsäure ganz isolirt da; denn wenn auch viele organische Säuren, wie Essigsäure, Benzoësäure u. a. mit Schwefelsäure sich zu eigenthümlichen Doppelsäuren vereinigen, so geschieht diefs doch nur mit *wasserfreier* Schwefelsäure, während der Gerbstoff selbst mit verdünnter Schwefelsäure (z. B. mit 8 Theilen Wasser) einen Niederschlag von sogenanntem schwefelsaurem Gerbstoff bildet. Mit Chlorwasserstoffsäure, mit welcher eine Gerbsäurelösung gleichfalls einen Niederschlag bildet, soll nach Berzelius die Gerbsäure gleichfalls eine gepaarte Säure liefern, zu welcher kein Analogon in der organischen Chemie bekannt ist. Diese Verbindungen des Gerbstoffs mit Säuren wären von gepaarten Schwefelsäuren auch noch dadurch verschieden, dafs die

*) Diese Annalen X, 153.

Schwefelsäure darin durch Chlorbarium ausgefällt werden kann. Bei den Versuchen, das Aequivalent der Gerbsäure festzustellen, wurde ich zu einer genaueren Untersuchung dieser auf ihre Zusammensetzung niemals geprüften Niederschläge veranlafst.

Berzelius beobachtete, dafs eine Gerbsäurelösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (oder Chlorwasserstoffsäure) einen flockigen Niederschlag bildet, der beim Umrühren anfangs zu einer harzartigen Masse sich vereinigt, während ein gröfserer Zusatz von Schwefelsäure Flocken niederschlägt, die in der Flüssigkeit vertheilt bleiben, ohne zu einer zusammenhängenden Masse zusammen zu schmelzen. Der Niederschlag löst sich in reinem Wasser mit gröfster Leichtigkeit auf, während er in säurehaltigem Wasser unlöslich ist. Ich habe mich bemüht, diese Verbindungen in reinem Zustande darzustellen, insbesondere dieselben von anhängender Schwefelsäure zu befreien. In Alkohol löst sich der Niederschlag mit grofser Leichtigkeit auf, wird aber durch Aether nicht aus der Lösung gefällt. Setzt man zu dem schwefelsauren Gerbstoff Aether, so erhält man zwei Schichten, deren untere syrupdick ist; der Aether enthält nur wenig gelöst, ist aber nicht ganz frei von Schwefelsäure. Löst man den Niederschlag in Wasser auf und schüttelt die Lösung mit Aether, so erhält man drei Schichten, wie ich diefs oben bei der reinen Galläpfelgerbsäure beschrieben habe. In allen diesen Fällen verhält sich der sogenannte schwefelsaure Gerbstoff daher wie reine Gerbsäure, die mit etwas Schwefelsäure befeuchtet ist, und die geringe Menge von Schwefelsäure, die bei qualitativen Versuchen sich zeigte, mufste noch mehr meine Vermuthung bestärken, dafs diese vermeintlichen *Verbindungen* gar nicht existiren, sondern nur Gemenge von Gerbstoff mit Säuren sind. Quantitative Versuche haben diefs denn in der That überzeugend erwiesen.

Ich fällte durch Eingiefsen in verdünnte Schwefelsäure eine wässerige Lösung von Gerbsäure, und bewirkte die Vereinigung der suspendirten Flocken zu einer einzigen harzartigen Masse durch gelindes Erwärmen der Mischung auf 30 bis 40° C. Die zusammenhängende Masse wurde durch Pressen zwischen Papier möglichst von anhängender Säure befreit, was ziemlich vollständig gelingt, ohne dafs sie am Papier hängen bleibt, da bei einem gehörigen Zusatz von Schwefelsäure die Masse die Consistenz von Wachs besitzt. Der Niederschlag wurde an der Luft oder über Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen, wobei er hart und pulverisirbar wurde, und mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt. Die Schwefelsäurebestimmung geschah mit Chlorbarium nach Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure, in einem anderen Falle aber unmittelbar mit Chlorbarium unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, wobei es sich zeigte, dafs die Schwefelsäure völlig gefällt wurde, da das Filtrat beim Eindampfen und Glühen mit Salpeter keinen schwefelsauren Baryt bildete.

I. 0,3453 Grm. einer ersten Bereitung geben bei der Verbrennung 0,5075 Grm. Kohlensäure und 0,1505 Grm. Wasser.

II. 0,4765 Grm. derselben Substanz gaben 0,0540 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,4685 Grm. einer zweiten Bereitung gaben 0,8050 Grm. Kohlensäure und 0,1715 Grm. Wasser.

IV. 1,3510 Grm. derselben Substanz gaben 0,0880 Grm. schwefelsauren Baryt.

Auf 100 Th. berechnet gaben diese Bestimmungen :

	I. und II.	III. und IV.
Kohlenstoff	40,1	46,8
Wasserstoff	4,9	4,2
Schwefelsäure	3,9	2,2.

In der ersten Substanz ist das Aequivalentverhältnifs von Kohlenstoff zu Schwefelsäure 69 C : 1 SO_3 und in der zweiten 142 C : 1 SO_3. Die Zusammensetzung stimmt übrigens überein mit einem Gemenge von Gerbsäure, Schwefelsäure und Wasser in folgenden Verhältnissen :

Erste Bereitung	Zweite Bereitung
77 Gerbstoff	89,3 Gerbstoff
19 Wasser	8,5 Wasser
4 Schwefelsäure	2,2 Schwefelsäure
100	100,0,

welche sich, auf 100 Theile berechnet, in folgender Weise mit den gefundenen Zahlen vergleicht :

Kohlenstoff	40,3	46,8
Wasserstoff	4,9	4,1
Schwefelsäure	4,0	2,2.

Es ist daher einleuchtend, dafs die geringe Menge von Schwefelsäure nur mechanisch der Gerbsäure anhing und der so sehr hygroscopischen Substanz durch blofses Pressen nicht entzogen werden konnte.

In noch schlagenderer Weise kann die Nichtexistenz dieser angenommenen Verbindungen bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure erwiesen werden. Der durch Chlorwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag, welcher sich wie der mittelst Schwefelsäure dargestellte verhält, wurde gepulvert im Vacuum neben Aetzkalk längere Zeit stehen gelassen, worauf er *völlig frei* von Chlorwasserstoffsäure sich erwies, indem etwa 1 Gramm davon, nach dem Schmelzen mit Kalihydrat, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd keine wägbare Menge von Chlorsilber lieferte. Wollte man die Prüfung auf Chlorwasserstoff vor der Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd anstellen, so könnte die grofse Menge von Blausäure, welche dabei entsteht, leicht Täuschungen veranlassen.

Berzelius beschrieb noch ein Verhalten des sogenannten schwefelsauren Gerbstoffs, welches mit dem von gepaarten Schwefelsäuren übereinstimmt, und ihn vermuthlich zu dem nun aufgeklärten Irrthum veranlafst hat. Er bemerkt nämlich, dafs man die dem schwefelsauren Gerbstoff mechanisch beigemengte Schwefelsäure durch Schütteln der wässerigen Lösung mit wenig kohlensaurem Bleioxyd wegnehmen könne, worauf die Lösung beim Eindampfen die reine Verbindung hinterlasse. In der That findet man hierbei, je nach der Menge von kohlensaurem Bleioxyd, die man anwendet, mehr oder weniger Schwefelsäure in Lösung (die man durch Chlorbarium nachweisen kann), bei passendem Zusatz aber nur Spuren. Dieses Verhalten erklärt sich indessen leicht dadurch, dafs der Gerbstoff selbst durch kohlensaures Bleioxyd gefällt und das gerbsaure Bleioxyd von der äufserst verdünnten Schwefelsäure nicht leicht zersetzt wird.

Die Fällung der Gerbsäure durch viele Mineralsäuren findet demnach ihre Erklärung darin, dafs die Gerbsäure zwar in reinem Wasser leicht löslich ist, aber nicht in verdünnten Mineralsäuren, ähnlich wie diefs für viele Salzlösungen bekannt ist. So wird eine Gerbsäurelösung durch Kochsalzlösung, essigsaures Kali und andere Alkalisalze (nicht durch Salpeter oder Glaubersalz) gefällt; prefst man den Niederschlag ab, so enthält derselbe eine gewisse Menge des gelösten Salzes mechanisch eingeschlossen, ähnlich wie in den obigen Fällen Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure.

Dieselbe Erklärung möchte auch für das eigenthümliche Verhalten der Gerbsäure gegen eine Mischung von Wasser und Aether ihre Geltung haben, worüber so verschiedenartige Ansichten aufgestellt wurden. Bekanntlich glaubte Guibourt in der syrupdicken Schicht eine chemische Verbindung von Gerbsäure mit Aether (gerbsaures Aethyloxyd) annehmen zu können, während Mohr dieselbe als eine Auflösung von

Gerbsäure in Aether*) ansieht, die die besondere Eigenschaft besitze, mit Aether sich nicht zu mischen, und L. E. Robiquet**) dieselbe Erscheinung als eine isolirt stehende Thatsache betrachtet, und „*une juxtaposition*“ von Wasser, Aether und Gerbsäure nennt, wodurch freilich nur ein neues Wort an die Stelle der Erklärung gesetzt wurde. Dafs die Gerbsäure der ätherischen Lösung grofsentheils durch Schütteln mit Wasser entzogen werden kann, folgt einfach aus ihrer leichten Auflöslichkeit in Wasser, und sie theilt dieses Verhalten mit vielen anderen Stoffen (z. B. Alkohol); dafs auf der anderen Seite die Gerbsäure durch Schütteln mit Aether aus der concentrirten wässerigen Lösung als syrupdicke Schicht gefällt wird, erklärt sich aus der verminderten Löslichkeit derselben in ätherhaltigem Wasser, (ähnlich wie in salzhaltigem Wasser), wozu gleichfalls analoge Fälle bekannt sind (z. B. Ferrocyanwasserstoffsäure). Es versteht sich dabei von selbst, dafs der Niederschlag eine gewisse Menge der Flüssigkeit einschliefst, und daher sowohl Wasser als Aether enthält.

Es ist ferner bekannt, dafs die syrupdicke Masse beim Erwärmen im Wasserbad leicht den gröfsten Theil des Aethers unter Aufblähen verliert; nach Pelouze***) gelingt es dagegen selbst beim Erwärmen auf 130° nicht, die letzten Antheile von Aether auszutreiben, welche hinreichend seyn sollen, um auf das Resultat der Verbrennungsanalyse einen sehr merklichen Einflufs zu haben. Pelouze glaubt diese Erscheinung, dafs nämlich der Aether selbst beim Erhitzen auf 130° nicht aus der Gerbsäure entweiche, durch die An-

*) Nach meinen Versuchen bleibt bei 120° getrocknete Gerbsäure in wasserfreiem Aether fest, und bleibt keine Spur einer syrupdicken Schicht.

**) Journal de Pharmacie et de Chimie. T. XXIII, p. 241.

***) Diese Annalen X, 211.

nahme erklären zu können, dafs die beim Aufblähen entstehenden Blasenräume mechanisch Aetherdämpfe einschlössen, und er führt als Beweis dafür an, dafs der fein gepulverte Gerbstoff, in welchem diese Blasenräume zerstört waren, bei *einer* Analyse dasselbe Resultat gab, wie der durch Kochen mit Wasser von Aether befreite Gerbstoff (doch immerhin noch mehr Wasser, als nach meiner Formel aus trockener Gerbsäure erhalten werden sollte). Wenn es einerseits an und für sich unstatthaft zu seyn scheint, ein solches Zurückhalten von Dämpfen anzunehmen, da dieselben durch Diffusion entweichen müfsten, so mufs man andererseits fragen, wefshalb denn nicht ebenso Wasserdämpfe eingeschlossen bleiben sollen, deren Vorhandenseyn Pelouze nicht annimmt. Würde diefs wirklich stattfinden, so wäre es überhaupt nicht möglich, einen amorphen Körper trocken zu erhalten.

Dafs in der That der aus der ätherischen Lösung durch wenig Wasser gefällte Gerbstoff nach dem Trocknen bei 120° einen beim Kochen mit Wasser entweichenden Stoff enthält, davon habe ich mich wiederholt überzeugt; diefs war aber auch bei dem zum feinsten Pulver verwandelten Gerbstoff, selbst nach längerem Erhitzen auf 140°, der Fall. Ich habe indessen hierbei nie die geringste Menge von Aether entdecken können, sondern der durch eine lange Steigröhre von dem meisten Wasser befreite Dampf gab bei der Verdichtung durch Abkühlen eine weit weniger, als Aether, flüchtige, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die beim Anzünden mit blasser Flamme verbrannte, und alle Eigenschaften von Alkohol besafs, soweit die geringe Menge (ein paar Tropfen), die ich davon erhielt, diefs zu constatiren erlaubte. Dafs dieser Alkohol nicht als solcher in der gefällten Gerbsäure enthalten war, folgt daraus, dafs auch der mit alkoholfreiem Aether (der wiederholt mit Wasser geschüttelt worden war) aus Galläpfeln

dargestellte Gerbstoff dasselbe Verhalten zeigte. Die Menge des Alkohols, welche hierbei auftrat, war sehr gering, und beeinflufst das Resultat der Verbrennungsanalyse nicht merklich (vergl. Analyse VII und VIII). Am Wahrscheinlichsten scheint mir die Annahme, dafs der Alkohol von einer geringen Menge von gerbsaurem Aethyloxyd herrührte, welches sich aus Gerbsäure und Aether gebildet hatte und beim Kochen mit Wasser in Gerbsäure und Alkohol zerlegt wurde. Obgleich eine solche Verbindung für sich nicht bekannt ist, so scheint die Leichtigkeit, mit welcher die Gerbsäure Amidverbindungen bildet, für eine ähnliche leichte Bildung der Aetherverbindung zu sprechen.

Nachdem es bewiesen ist, dafs die Gerbsäure bei ihrer Spaltung zwei Stoffe liefert, von welchen der eine 14 Aeq. Kohlenstoff, der andere 12 Aeq. Kohlenstoff enthält, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dafs beide Atomgruppen in der Gerbsäure in näherer Verbindung enthalten sind, und dafs die eine dieser Gruppen durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Glucose, die andere in Gallussäure übergeführt werde. Bei den meisten übrigen *Glucosiden* werden für jedes Aequivalent Traubenzucker, welches aus der Verbindung austritt, 2 Aeq. Wasser aufgenommen, ohne dafs die Sättigungscapacität des Stoffes eine Veränderung erleidet. Die neutralen Glucoside liefern daher neben Glucose neutrale Producte, saure Glucoside dagegen wieder Säuren. Aus den wenigen bis jetzt vorliegenden Versuchen scheint hervorzugehen, dafs die Sättigungscapacität zunimmt, wenn für jedes Aeq. Glucose mehr als 2 Aeq. Wasser eintreten. Bei der Gerbsäure finden wir ein ähnliches Verhalten. Nach der Zersetzungsgleichung :

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8\,HO = 3\,(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}$$

werden 8 Aeq. Wasser aufgenommen, und die entstehenden 3 Aeq. Gallussäure besitzen jedenfalls ein weit gröfseres

Sättigungsvermögen, als ein Aeq. Gerbsäure. Die Chemiker sind indessen noch keineswegs einig über das Sättigungsvermögen der Gallussäure, und während Liebig in der durch die Formel $C_{14}H_6O_{10}$ dargestellten Menge derselben 4 Aeq. basisches Wasser annimmt, wonach diese Formel 4 HO, $C_{14}H_2O_6$ geschrieben werden könnte, nimmt Gerhardt in derselben nur 2 Aeq. basisches Wasser an, und schreibt ihre Formel 2 HO, $C_{14}H_4O_8$. Von allen untersuchten gallussauren Salzen sind indessen nur in einem einzigen Bleisalz auf 14 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. Metalloxyd enthalten, und es ist denkbar, dafs dasselbe ein basisches Salz sey, von der Formel 3 PbO, $C_{14}H_3O_7$ + PbO, während Liebig und Büchner darin 1 Aeq. Wasser weniger annehmen, und es als neutrales Salz 4 PbO, $C_{14}H_2O_6$ betrachten. Die nach beiden Formeln berechnete Zusammensetzung zeigt keine bedeutende Verschiedenheit; es ist nämlich :

C_{14}	84	14,25	C_{14}	84	14,47
H_3	3	0,51	H_2	2	0,34
O_7	56	9,50	O_6	48	8,29
4 PbO	446,4	75,74	4 PbO	446,4	76,90
	589,4	100,00		580,4	100,00.

Die Abweichung der beiden procentischen Zusammensetzungen ist im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Art, dafs eine Entscheidung durch die Verbrennungsanalyse nicht mit Sicherheit sich erwarten liefs; der Unterschied im Gehalt an Bleioxyd beträgt aber über 1 pC., und hierdurch war eine Entscheidung für die eine oder andere Formel ermöglicht. Ich habe daher dieses gelbe Bleisalz durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Lösung von Gallussäure zu einer kochenden Bleizuckerlösung, so dafs nur der kleinere Theil des gelösten Bleioxyds gefällt wurde, dargestellt, und den Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen. Bei dem Auswaschen auf dem Filter veränderte der anfangs hell-

gelbe Niederschlag seine Farbe ein wenig und färbte sich dunkler gelb, weſshalb ich bei einer folgenden Darstellung das Auswaschen durch Absitzenlassen, ohne zu filtriren, vornahm, wobei der Niederschlag seine Farbe unverändert beibehielt.

Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wurde der Niederschlag auf 120° erhitzt, wobei er sehr wenig an Gewicht verlor, ohne seine Farbe zu verändern.

6,1210 Grm. der ersten Darstellung verloren bei 120° 0,0145 Grm. oder 0,23 pC.

6,6495 Grm. der zweiten Bereitung verloren bei 120° 0,0175 Grm. oder 0,26 pC.

Da diese Menge noch nicht ½ Aeq. Wasser nach obigen Formeln entspricht, so betrachte ich sie als zufällig. Die Bestimmung des Bleigehaltes habe ich, wie auch bei dem gerbsauren Bleioxyd, auf die Weise ausgeführt, daſs die abgewogene Substanz in einem Porcellantiegel unter Luftzutritt so lange erhitzt wurde, bis aller Kohlenstoff verbrannt war, worauf durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure Bleioxyd und Blei aufgelöst, und durch Verdunsten in gelinder Wärme, zuletzt aber durch starkes Glühen wieder als Bleioxyd erhalten wurde. Das ältere Verfahren von Berzelius, wobei man den Rückstand von Blei und Bleioxyd wägt und beide durch Essigsäure trennt, ist gewiſs rascher ausgeführt, und überall, wo es nicht auf groſse Genauigkeit ankommt, mit Vortheil anwendbar; bei schwer verbrennlichen Bleisalzen (wie gerbsaures Bleioxyd) aber noch mit besondern Fehlern behaftet, da sich bei dem zum vollständigen Verbrennen nothwendigen Erhitzen eine Menge kieselsaures Bleioxyd bildet, welches durch Essigsäure nicht zersetzt wird; durch stärkere Säuren wird Kieselsäure abgeschieden, die als leichte Flocken in der Flüssigkeit herumschwimmt, während zugleich Alkali in der Säure sich löst.

Das bei 120° getrocknete gallussaure Bleioxyd lieferte folgende Resultate.

I. 1,1835 Grm. der ersten Darstellung gaben 0,9010 Grm. Bleioxyd.

II. 1,2030 Grm. der ersten Darstellung gaben 0,9154 Grm. Bleioxyd.

III. 1,4192 Grm. der zweiten Darstellung gaben 1,0770 Grm. Bleioxyd.

IV. 1,0162 Grm. der zweiten Darstellung gaben 0,7730 Grm. Bleioxyd.

V. 0,8492 Grm. der zweiten Darstellung gaben 0,6453 Grm. Bleioxyd.

VI. 1,2288 Grm. der zweiten Darstellung gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,6485 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet gaben diese Analysen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Kohlenstoff	—	—	—	—	—	14,39	14,39
Wasserstoff	—	—	—	—	—	0,43	0,43
Bleioxyd	76,13	76,09	75,89	76,06	75,98	—	76,03.

Büchner *) und Liebig **) erhielten bei der Analyse desselben Salzes nachstehende Resultate, nämlich :

	Büchner		Liebig	
Kohlenstoff	13,83	14,45	14,61	14,80
Wasserstoff	0,52	0,52	0,55	0,52
Bleioxyd	76,40	76,51	76,15	76,03.

Da der Gehalt an Bleioxyd als zwischen den beiden oben angeführten Formeln entscheidend angesehen werden mufs, und Liebig sowohl als ich denselben der ersten Formel weit näher kommend fanden, Büchner dagegen ein zwischen

*) Diese Annalen LIII, 349.

**) Ebendaselbst XXVI, 127.

beiden etwa in der Mitte liegendes Resultat erhielt, so entscheide ich mich für die Formel $C_{14}H_3O_7 + 4\ PbO = 3\ PbO, C_{14}H_3O_7 + PbO$, wonach die Gallussäure eine dreibasische Säure ist, die ähnlich wie die Gerbsäure mit Bleioxyd leicht basische Salze bildet.

Die durch die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ ausgedrückte Menge von Gerbsäure sättigt 3 Aeq. Metalloxyd, die durch Zersetzung daraus entstehende Gallussäure 3 $(C_{14}H_6O_{10})$ dagegen 9 Aeq. Man könnte sich denken, dafs die Gerbsäure zuerst unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser (wie diefs gewöhnlich ist) in Glucose und eine dreibasische Säure von der Formel $C_{42}H_{24}O_{36}$ übergehe, welche letztere leicht unter Aufnahme von 6 Aeq. Wasser in 3 Atome der dreibasischen Gallussäure zerfalle, so dafs alle aufgenommenen Wasseratome durch Metalloxyde in der Gallussäure vertretbar wären.

Es ist hier am Orte, auf die nicht zu verkennende Neigung der Gallussäure hinzuweisen, Salze mit 3 Aeq. Säure (C_{42}) zu bilden, in demselben Verhältnifs also, wie sie mit Glucose aus der Gerbsäure erhalten wird. **Büchner** hat für folgende Salze diefs durch die Analyse erwiesen :

$C_{42}H_{18}O_{30} + 2\ KO = 2\ (KO, C_{14}H_5O_9) + C_{14}H_6O_{10} + 2\ HO.$
$C_{42}H_{23}O_{37} + 7\ MgO = (3\ MgO, C_{14}H_3O_7) + 2\ (2\ MgO, C_{14}H_4O_8) + 14\ HO.$
$C_{42}H_{26}O_{38} + 8\ MgO = 2\ (3\ MgO, C_{14}H_3O_7) + (2\ MgO, C_{14}H_4O_8) + 16\ HO.$
$C_{42}H_{22}O_{34} + 7\ MnO = (3\ MnO, C_{14}H_3O_7) + 2\ (2\ MnO, C_{14}H_4O_8) + 11\ HO.$
$C_{42}H_{26}O_{38} + 8\ NiO = 2\ (3\ NiO, C_{14}H_3O_7) + (2\ NiO, C_{14}H_4O_8) + 16\ HO.$
$C_{42}H_{20}O_{32} + 10\ CoO = 3\ (3\ CoO, C_{14}H_3O_7) + CoO + 11\ HO.$

Bei allen übrigen Salzen liefs sich zwar eine einfachere Formel berechnen, es ist aber damit nicht erwiesen, *dafs* die Salze, in welchen auf 14 Aeq. Kohlenstoff 2 oder 3 Aeq. Metalloxyd gefunden wurden, nicht auch 42 Aeq. Kohlenstoff (in welchem Falle man 6 oder 9 Aeq. Metalloxyd anzunehmen hätte) enthielten. Wenn man hiermit noch die von Gebrüder Knop *) aufgestellte Formel der Amidsäure (Tan-

---

*) Pharmaceutisches Centralblatt 1852, S. 417.

nigenamsäure) $C_{42}H_{20}N_3O_{23} + 9\ HO$, deren weitere Bestätigung jedoch noch erwartet werden mufs, zusammenhält, so möchte man fast geneigt werden, in der Gallussäure 42 Aequivalente Kohlenstoff anzunehmen, wenn nicht bei dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft die Annahme einer *neunbasischen* Säure gegen die Erfahrung zu sehr verstofsen würde.

Nach der neuen Formel der Gerbsäure erklärt sich ferner die Zersetzung dieser Säure in der Wärme auf eine einfache Weise. Die hierbei auftretenden Producte sind bekanntlich nicht verschieden von denjenigen, welche man auch aus der Gallussäure erhalten kann, nämlich Wasser, Kohlensäure, Pyrogallussäure und Melangallussäure (Metagallussäure). Es findet hierbei indessen der wesentliche Unterschied statt, dafs die Gallussäure ohne Rückstand verflüchtigt und in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerlegt werden kann ($C_{14}H_6O_{10} = 2\ CO_2 + C_{12}H_6O_6$), während die Gerbsäure *stets* einen Rückstand von Melangallussäure hinterläfst, die aus Gallussäure *nur* bei raschem Erhitzen entsteht ($C_{14}H_6O_{10} = 2\ CO_2 + 2\ HO + C_{12}H_4O_4$). Es erklärt sich diefs daraus, dafs das in der Gerbsäure enthaltene Kohlehydrat beim Erhitzen wohl in Melangallussäure, aber wegen unzureichenden Gehalts an Sauerstoff und Wasserstoff nicht in Pyrogallussäure übergeführt werden kann. Die Zersetzungsproducte der Gerbsäure in der Wärme können hiernach wohl sehr wechselnd seyn; entweder kann dieselbe vollständig in Kohlensäure, Wasser und Melangallussäure zerlegt werden :

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} = 6\ CO_2 + 6\ HO + \underbrace{4\ (C_{12}H_4O_4)}_{\text{Melangallussäure}}$$

oder eine mehr oder weniger grofse Menge von Pyrogallussäure verflüchtigt sich, ehe ihre weitere Zerlegung in Melangallussäure stattgefunden hat; die äufserste Grenze dieser

zweiten Zersetzungsweise, welche sich denkbarer Weise erreichen liefse, würde durch die Gleichung *) :

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} = 6\ CO_2 + 3\ \underbrace{(C_{12}H_6O_6)}_{\text{Pyrogallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Melangallussäure}}$$

dargestellt werden.

Mulder **) hat die Menge des bei dieser Zersetzung auftretenden Wassers (welches indessen Pyrogallussäure gelöst enthielt), sowie die Menge der rückständigen Melangallussäure in *einem* Versuch bestimmt; er erhielt aus trockner Gerbsäure bei 250° 6,5 pC. Wasser und 53 pC. rückständige Melangallussäure. Wenn 1 Aeq. Gerbsäure auf die in der ersten Gleichung, und 2 Aeq. Gerbsäure auf die in der zweiten Gleichung dargestellte Weise sich zerlegen, so würde man der Rechnung nach 5,8 pC. Wasser und 52,4 pC. Melangallussäure erhalten, woraus folgt, dafs die Gerbsäure nahezu in dem Verhältnifs von 1 : 2 bei dem angeführten Versuch beiden Zersetzungen unterlag.

Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dafs die Gallussäure, indem ein Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf Kosten ihres Sauerstoffs verbrennt, denselben Körper liefert, wie ein Kohlehydrat, welches durch Säuren oder Fermente in Glucose übergeführt werden kann. Bei der Erklärung der Bildungsweise der Gerbsäure in dem Organismus der Pflanzen möchte auf diesen thatsächlichen Zusammenhang wohl Rücksicht genommen werden müssen, und dieselbe könnte einfach durch Zutreten der Elemente von Kohlensäure

---

*) Der alten Formel der Gerbsäure zufolge könnte die Gerbsäure völlig in Pyrogallussäure und Kohlensäure zerlegt werden 3 $(C_{18}H_8O_{12})$ $= 6\ CO_2 + 4\ (C_{12}H_6O_6)$. Die feststehende Thatsache aber, dafs diefs nicht möglich ist, sondern dafs stets Melangallussäure zurückbleibt, entscheidet schon allein zu Gunsten der neuen Formel.

**) Scheik. Onderzoek. 4de Deel p. 642.

und Austreten von Wasser aus Zucker oder anderen Kohlenhydraten erfolgen. Ein gewisser Zusammenhang zwischen Gallussäure (oder Gerbsäure) und der Gruppe der Kohlehydrate (Zucker, Stärkmehl, Holzfaser) tritt ferner darin hervor, dafs beide durch Salpetersäure leicht in Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt werden, sowie auch das kürzlich von Pettenkofer entdeckte Vorkommen von Pyrogallussäure unter den Producten der trocknen Destillation von Holz hierbei nicht unerwähnt bleiben mag.

Nachdem nun die Formel der Galläpfelgerbsäure und ihre Beziehungen zur Gallussäure festgestellt sind, wird man durch Anwendung der gewonnenen Resultate auf die übrigen Gerbsäuren, deren Geschichte noch einen so unerquicklichen Anblick darbietet, dieselbe auf eine dem jetzigen Standpunkt der Chemie entsprechende Stellung erheben können. Den durch zahllose Beispiele der unorganischen und organischen Chemie zu belegenden Gesetzen zufolge enthalten alle sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche demselben Typus angehören, und sich durch Aehnlichkeit der Eigenschaften und entsprechende Zersetzungen als Glieder einer Familie characterisiren, in ihrem Atom eine gleiche Anzahl von Sauerstoffäquivalenten; bei den organischen Stoffen (deren Abweichungen nicht durch *Verschiedenheit der Elemente*, wie bei den unorganischen Stoffen, sondern durch das *verschiedene Verhältnifs, in welchem dieselben Elemente*, namentlich Kohlenstoff und Wasserstoff, vereinigt sind, bewirkt werden) hat sich ferner das weitere Gesetz ergeben, dafs diese Glieder derselben Familie in ihrer Formel um n (C_2H_2) verschieden sind, wobei die Aehnlichkeit derselben um so gröfser sich zeigt, je kleiner die Zahl n, oder die Differenz im Kohlenstoffgehalt ist. Ein und dasselbe Element liefert dagegen, wenn es sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbindet, stets sehr verschiedene, in ihrem Verhalten und ihren Zersetzungen ganz

abweichende Verbindungen (z. B. MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3), und es erscheint hiernach ungereimt, in einander ähnlichen, demselben Typus angehörigen organischen Stoffen dasselbe Radical, mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verbunden, anzunehmen. Für letztere Annahme kann nicht nur kein einziges erwiesenes Beispiel als Beleg angeführt werden, sondern man kann im Gegentheil an vielen Fällen nachweisen (z. B. Acetyloxydhydrat HO, C_4H_3O und Acetylsäurehydrat HO, $C_4H_3O_3$; Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ und Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$), dafs auch bei den organischen Verbindungen diese Gesetze gelten. Nichtsdestoweniger können einige Chemiker den Standpunkt der organischen Chemie, wie er vor etwa 20 Jahren war, nicht verlassen, vielleicht weil sie die eben entwickelten Ansichten nicht verstehen. So hat ein bekannter Chemiker *) dagegen den Einwurf geltend gemacht, dafs er, wenn alle einander ähnlichen Stoffe eine gleiche Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthielten, nicht begreifen könne, warum Bleihyperoxyd PbO_2, Alkohol $C_4H_6O_2$, Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ u. a. m., sich so ganz verschieden und ohne die geringste Aehnlichkeit zeigten. Obgleich nun diese Verschiedenheit bei gleichem Sauerstoffgehalt sehr einfach zu erklären ist, so will ich mich hier nicht auf eine Erklärung einlassen, sondern nur hervorheben, dafs noch Niemand behauptet hat, alle Stoffe von gleichem Gehalt an Sauerstoff müfsten einander ähnlich seyn, wohl aber, dafs einander ähnliche Stoffe gleich viel Sauerstoffäquivalente enthielten, und Jeder, der auch nur ein wenig richtige Schlüsse ziehen kann, wird leicht einsehen, dafs letzterer Satz wahr seyn kann, ohne dafs defshalb die umgekehrte Behauptung Geltung zu haben braucht.

Gegen die Wahrscheinlichkeit der Formeln der Gerbsäuren von höherem Aequivalent äufsert sich Herr Wagner

*) Rochleder, im Journ. für pract. Chemie LIX, 206.

auf eine Weise, welche geeignet ist, weniger genau mit den Verbindungen der Gerbsäuren bekannte Chemiker irre zu leiten, wefshalb ich mich veranlafst finde ihm zu erwiedern. Er sagt nämlich*) : „Von theoretischem Standpunct möchte gegen die Formeln mit 40 C und 44 C einzuwenden seyn, dafs *nach allen bis jetzt angestellten Analysen der Salze der Gerbsäuren* hervorgeht, dafs 18 C 3 RO zur Sättigung bedürfen. Die Strecker'sche und die Laurent'sche Formel entsprechen aber Säuren, die mindestens 6 Aeq. Base zur Bildung eines Salzes brauchen würden, also 6- bis 8basischen Säuren."

So zuversichtlich diese von Hrn. Wagner's theoretischem Standpunct geäufserten Einwürfe ausgesprochen werden, so wenig begründet sind sie gleichwohl.

In *drei* Gerbsäuren haben verschiedene Chemiker 18 Aeq. Kohlenstoff angenommen, nämlich in der Galläpfelgerbsäure, der Moringerbsäure und der Catechugerbsäure. Von den Salzen der letzteren Säure ist noch keine Analyse veröffentlicht worden, und es reduzirt sich somit die Anzahl der Gerbsäuren, von welchen obige Behauptung Geltung haben könnte, auf *zwei*, von welchen die *eine* von Hrn. Wagner selbst untersucht wurde, wonach man eine Bekanntschaft mit den Verbindungen dieser Säure bei Herrn Wagner wohl voraussetzen dürfte. Herr Wagner hat aber in den moringerbsauren Salzen nur folgende Verhältnisse gefunden :

$$18\,C : \tfrac{1}{3}\,PbO$$
$$18\,C : 2\,PbO$$
$$18\,C : \tfrac{1}{2}\,PbO$$
$$18\,C : \tfrac{1}{3}\,Fe_2O_3$$

Alle Analysen der moringerbsauren Salze haben also ergeben, dafs *kein einziges Salz* auf 18 C 3 RO enthält. Es

---

*) Journal für practische Chemie. LVII, 442.

bleibt somit von den „*Gerbsäuren*“, die in ihren Salzen nach allen Analysen auf 18 C 3 RO enthalten sollen, nur die Galläpfelgerbsäure übrig. Da von allen Salzen dieser Säure nur eine einzige Analyse eines Bleisalzes auf 18 C 3 RO ergab (welches, wie ich oben nachgewiesen, ein basisches Salz war), so kann man Herrn Wagner zwar das Talent, einen speciellen Fall als das Allgemeine darzustellen, nicht absprechen, aber der von theoretischem Standpunct gemachte Einwurf gegen die thatsächlichen Beweise, welche ich im Vorhergehenden angeführt habe, scheint mir keiner weiteren Beachtung werth*).

Nach Rochleder enthalten dagegen alle Gerbsäuren entweder 18 oder 14 Aeq. Kohlenstoff, und die zahlreichen *sogenannten Gerbstoffe*, welche in dem Prager Laboratorium untersucht wurden, erhielten sämmtlich eine Formel mit 14 Aeq. Kohlenstoff. Es ist bei diesen Stoffen indessen kein Unterschied zwischen den der Galläpfelgerbsäure und den der Gallussäure entsprechenden Verbindungen gemacht worden, sondern man hat alle Stoffe, welche mit Eisensalzen eine schwarze oder grüne Färbung hervorbrachten, kurzweg zu den *Gerbsäuren* gerechnet, während doch die so wesentlich verschiedenen Stoffe, wie Galläpfelgerbsäure, Gallussäure und

*) Hr. Wagner behauptet an der angeführten Stelle noch unrichtig (obgleich er Mulder's Originalabhandlung : Scheik. Onderz. IV, 639 richtig citirt), dafs Mulder schon 1847 die Gerbsäure als die Verbindung eines Kohlehydrats mit Gallussäure erkannt habe. Da diese mich in meinem Recht kränkende Unwahrheit von mehreren Sammeljournalen ohne Bemerkung der Redaction wiedergegeben wurde, so bemerke ich nochmals, dafs Mulder diefs niemals angegeben hat. Auch ohne Mulder's Abhandlung näher zu lesen, ergiebt sich die Unmöglichkeit der Behauptung schon aus dem blofsen Anblick von Mulder's Formel der Gerbsäure, $C_{28}H_{10}O_{18}$, da nach ihr 1 Aeq. Gerbsäure, durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, sich *vollständig* in 2 Aeq. Gallussäure verwandeln würde [$C_{28}H_{10}O_{18} + 2\,HO = 2\,(C_{14}H_{6}O_{10})$].

Pyrogallussäure dieselbe Reaction mit Eisensalzen zeigen, ohne dafs defshalb Jemand letztere Säuren als *Gerbsäuren* annimmt, weil man mit ihnen nicht *gerben* kann. Was die Formeln dieser Stoffe betrifft, so glaube ich nicht, dafs man dieselben durch eine Analyse der Säure und mehrerer Bleisalze mit Sicherheit feststellen kann, und es läfst sich leicht nachweisen, dafs für jede dieser Säuren noch eine oder mehrere andere Formeln aus denselben Analysen sich berechnen lassen, aus welchen Rochleder seine Formeln abgeleitet hat. Bevor man indessen die wahren Formeln dieser Stoffe mit Bestimmtheit wird nachweisen können, müssen erst weitere Untersuchungen darlegen, welche von ihnen der Gerbsäure, und welche der Gallussäure oder anderen Abkömmlingen der Gerbsäure entsprechen. Erstere werden 34 Aeq. Sauerstoff enthalten, und sich in Glucose und einen zweiten Stoff spalten lassen; die der Gallussäure entsprechenden Stoffe müssen 10 Aeq. Sauerstoff wie diese Säure enthalten.

Ich habe noch keine Zeit gefunden meine Absicht auszuführen, einige andere Gerbsäuren genauer zu untersuchen; indessen habe ich nachweisen können, dafs auch die *Catechugerbsäure* bei ihrer Zersetzung mit Säuren neben einem zweiten Stoff *Glucose* liefert. Gewöhnlich findet man in den gerbsäurehaltigen Pflanzentheilen neben einer Gerbsäure noch eine zweite eigenthümliche, meist krystallisirbare Säure, die beide die Reaction auf Eisensalze gemeinsam haben; in dem Catechuextract kommt neben Catechugerbsäure die krystallisirbare Catechusäure vor, in der Quercitronrinde neben einer eigenen Gerbsäure die Quercitronsäure, in dem Kaffe neben Kaffegerbsäure noch Kaffesäure. Es lag hierbei die Vermuthung nahe, dafs diese Begleiter der Gerbsäuren der Gallussäure entsprechen möchten, und vielleicht durch theilweise Zersetzung aus der Gerbsäure hervorgegangen seien.

Diese Ansicht mag wohl in manchen Fällen in Wahrheit begründet seyn, doch bedarf sie erst des thatsächlichen Beweises, dafs der zweite Körper wirklich durch eine Zersetzung aus der Gerbsäure entsteht, welche der *Spaltung* der Galläpfelgerbsäure in Gallussäure und Glucose entspricht, weil unter anderen Umständen statt Gallussäure Ellagsäure aus derselben Säure erhalten wird, wie sich denn auch schon eine gewisse Menge von Ellagsäure in den Galläpfeln findet. Die Morinsäure, welche die Moringerbsäure begleitet, und die Catechusäure, scheinen keineswegs, wie man angenommen hat, der Gallussäure zu entsprechen, sondern vielleicht der Ellagsäure oder anderen Abkömmlingen der Gallussäure.

Es würde mir voreilig zu seyn scheinen, die durch ältere Analysen gefundene Zusammensetzung verschiedener Gerbstoffe nach den nun gewonnenen Erfahrungen durch neu berechnete Formeln auszudrücken, da es erst thatsächlicher Beweise für die supponirte Aehnlichkeit vieler dieser Stoffe bedarf, und ferner die älteren Analysen dieser häufig so schwierig zu reinigenden Substanzen noch der Bestätigung bedürfen. Von allen anderen Gerbsäuren scheint mir noch die *Moringerbsäure*, weil sie krystallisirt erhalten werden kann, am ersten einem Versuch zugänglich, ihre Formel mit der Formel der Galläpfelgerbsäure in Einklang zu bringen. R. Wagner hat für die Moringerbsäure die Formel $C_{18}H_8O_{10}$ aus seinen Analysen hergeleitet; mit gleicher Genauigkeit schliefst sich die Formel $C_{62}H_{30}O_{34}$ den analytischen Resultaten an, welche durch 4 (C_2H_2) von der Formel der Galläpfelgerbsäure sich unterscheidet. Vermuthlich enthalten indessen alle Gerbsäuren n C_6 und die wahre Formel der Moringerbsäure müfste hiernach $C_{60}H_{28}O_{34}$ seyn, wenn auch diese weniger genau mit der Analyse stimmt; in diesem Falle würde ihre Spaltung durch Säuren nach der Gleichung :

$$C_{60}H_{28}O_{34} + 8\ HO = 3\ (C_{16}H_8O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}$$

erfolgen können. Ich will hier die Resultate der Analysen mit der nach den angeführten Formeln berechneten Zusammensetzung vergleichen :

Berechnet				Gefunden				
C_{60}	54,5	C_{62}	55,2	54,9	55,0	55,2	55,2	55,5
H_{28}	4,2	H_{30}	4,4	4,3	4,2	4,5	4,6	4,5
O_{34}	41,3	O_{34}	40,4	—	—	—	—	—
	100,0		100,0.					

Ein Bleisalz der Säure enthielt 57,2 pC. Bleioxyd; ein anderes 44,3 pC. Bleioxyd, das Kalksalz 7,7 bis 7,2 pC. Kalk.
Der Formel $C_{62}H_{30}O_{34} + 8\ PbO$ entspricht 57,0 pC. Bleioxyd,
„ „ $C_{62}H_{30}O_{34} + 2\ CaO$ „ 7,7 pC. Kalk,
„ „ $C_{60}H_{28}O_{34} + 8\ PbO$ „ 57,5 pC. Bleioxyd,
„ „ $C_{60}H_{28}O_{34} + 2\ CaO$ „ 7,8 pC. Kalk.

Die Morinsäure, welche neben Moringerbsäure in dem Gelbholz vorkommt, gehört nicht zu der Gruppe der Gallussäuren; berechnet man ihre Zusammensetzung auf 10 Aeq. Sauerstoff, so erhält man die Formel $C_{18}H_8O_{10}$, welche der Gallussäure nicht homolog ist. Eine der Formel $C_{16}H_8O_{10}$ entsprechende Säure (welche nach obiger Gleichung aus der Moringerbsäure entstehen würde) kennt man indessen in der Quercitronsäure, und es wäre durch den Versuch leicht zu entscheiden, ob wirklich aus Moringerbsäure die Quercitronsäure dargestellt werden kann.

Die bis jetzt veröffentlichten Resultate der Untersuchung der Moringerbsäure gestatten daher noch nicht die Formel dieser Säure festzustellen; es ist aber zu hoffen, dafs die genaue Untersuchung der Zersetzungsproducte zu einem bestimmteren Resultat führen wird.

Als Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung hebe ich hervor :

Die Galläpfelgerbsäure ist eine gepaarte Zuckerverbindung (Glucosid), und spaltet sich durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und Fermenten in Gallussäure und Glucose.

Die Formel der Galläpfelgerbsäure ist $C_{54}H_{22}O_{34}$, worin 3 Aeq. Wasser durch Metalloxyde vertretbar sind. Die durch essigsaures Bleioxyd in einer Gerbsäurelösung bewirkten Niederschläge sind gröfstentheils basische Salze, welche bis 10 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Gerbsäure enthalten.

Die früher angenommenen Verbindungen von Gerbsäure mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure existiren nicht.

Die Gallussäure $C_{14}H_6O_{10}$ ist, wie die Gerbsäure, eine dreibasische Säure.

Andere Gerbsäuren sind gleichfalls Glucoside und enthalten wahrscheinlich auch 34 Aeq. Sauerstoff.

Hippursäure in den Hautschuppen bei Ichthyose; von *J. Schlofsberger*.

(Briefliche Mittheilung.)

In einem exquisiten Fall der bezeichneten seltenen Krankheit, welcher diesen Winter in hiesiger Klinik beobachtet wurde und von Hrn. Dr. Büchner nach seinen klinischen und histologischen Beziehungen beschrieben werden wird, unterwarf ich die Hautkrusten, die dabei in grofser Masse zu haben waren, einer genaueren Untersuchung. Aus den Ergebnissen derselben berichte ich Ihnen vorläufig nur das, wie mir scheint, Interessanteste, nämlich die Anwesenheit *freier Hippursäure* in dieser pathologischen Hautausscheidung.

Durch 14 tägige Digestion von ¼ Pfund jener Krusten mit einem ansehnlichen Ueberschusse von 80 procentigem Weingeist wurde eine intensiv gelbe Tinctur gewonnen, welche

bei vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbad einen zähen Syrup hinterliefs, in dem das Mikroscop eine Masse von Fetttropfen und die schönsten Cholesterinkrystalle nachwies. Als ich diesen Syrup mit einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge Weingeists auswusch, wobei das meiste Fett zurückblieb, so setzte die filtrirte goldgelbe Lösung beim freiwilligen Verdunsten an der Glaswand gelbliche Krystalle ab, die dem unbewaffneten Auge als keulenförmige Krystalle, meist zu zweien in Form eines schiefen Kreuzes zusammengestellt erschienen. Unter dem Mikroscop erkannte ich darin kegelförmige Krystallbüschel, aus vierseitigen Säulen, theils mit rundlichen Zuspitzungen, theils ohne solche bestehend. Die ganze Anordnung zeigte die gröfste Aehnlichkeit mit den von Verdeil und Robin *) in ihrem Atlas (Pl. XXI, Fig. 3 e) als „hippursaurer Kalk" abgebildeten Gruppen. Aus der Lösung in kochendem Wasser schossen bei längerem Stehen fast farblose irisirende Säulen an, welche die mannichfachen, Pl. XX desselben Atlas abgebildeten Formen darboten, namentlich auch solche, welche den sargdeckelförmigen Krystallen des Tripelphosphats auffallend ähnlich waren (auf diese Aehnlichkeit hat meines Wissens C. Schmidt in seinen trefflichen krystallonom. Unters. 1846, S. 36 zuerst aufmerksam gemacht, aber auch deren Diagnose festgestellt).

Die erst angeschossenen, wie die aus Wasser umkrystallisirten Krystalle verhielten sich chemisch im Wesentlichen gleich; ich konnte auch in den kegelförmigen Büscheln keine Spur von Kalk nachweisen, und auch sie rötheten befeuchtetes Lackmuspapier deutlich, so gut wie die aus der wässerigen Lösung angeschossenen Krystalle, welche ganz die Formen zeigten, die die Autoren davon abzeichneten. Da die gewonnene Menge der Säure nicht zu einer Elementaranalyse

*) Traité de Chim. anatom. 1853.

Es wurden hier z. B. gefunden in 100 Theilen frischen Gehirns :

a. in der grauen Substanz des Kalbs 1,00 Theile weifser Asche.
   in der grauen Substanz eines 74jährigen Weibes 1,16 Theile weifser Asche.

b. in dem Balken des Kalbs 1,82 Theile schwarzgrauer Asche.
   in dem Balken des 74jährigen Weibes 1,72 Theile schwarzgrauer Asche.

In allen diesen Fällen war mehrstündiges Glühen im Platintiegel unter fortdauernder Zuleitung von Sauerstoffgas angewendet worden. Wurde schliefslich mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht, und diese Operation mehrmals wiederholt, so wog die jetzt nahezu weifse Asche des menschlichen Corpus callosum noch 1,53 pC.

II. *Das Gehirn im Greisenalter.*

Durch die Güte des Herrn Oberamtsarzt Kraufs hier erhielt ich unlängst das Gehirn eines 74jährigen Weibes zur Untersuchung, welches den bei *Greisen* vergleichungsweise seltenen Zustand der anatomischen Normalität darbot.

Es wurden darin gefunden :

a. in der *Rindensubstanz* des Grofshirns :

aa. der rechten Hemisphäre :

Wasser	87,55 pC.	Aetherextract	4,01 pC.
"	87,68 "	"	3,99 "

bb. der linken Hemisphäre :

Wasser	88,26 pC.	Aetherextract	4,21 pC.
"	88,57 "	"	3,76 "

b. in dem *Balken :*

Wasser	73,50 pC.	Aetherextract	12,71 pC.
"	74,33 "	"	12,21 "

Das Hauptergebnifs dieser Untersuchung ist die Thatsache *einer Abnahme der in Aether löslichen Stoffe* im *Gehirn des Greisen*, und es freute mich sehr, in der kürzlich erschienenen schätzbaren Monographie v. Bibra's zu sehen, dafs derselbe zu dem gleichen Resultate gekommen ist *). Aufserdem fand ich gewisse *Zunahme der Wässerigkeit*, welche in v. Bibra's Analysen nicht deutlich ausgesprochen ist. Doch berichtet auch er, in dem Gehirn eines 80jährigen Menschen 74,5 pC., und in dem eines 86jährigen 76,9 pC. Wasser, also in dem älteren mehr Wasser gefunden zu haben.

Nach meiner Analyse nähert sich das Greisengehirn wieder dem der jüngsten Lebensperiode. Worin aber die Ursache der Verminderung der in Aether löslichen Stoffe bei der Involution des Gehirns zu suchen sey, ob darin, dafs diese Materien im Greisenalter weniger reichlich gebildet, oder darin, dafs sie aus den Formbestandtheilen des Gehirns (namentlich den Primitivröhren) resorbirt werden, oder ob sie theilweise zersetzt werden, das sind Fragen, die kaum eine entfernte Zukunft zu lösen im Stande seyn dürfte.

Vortheilhafte Bereitungsweise des Bleisuperoxyds.

Man fällt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlensaure Bleioxyd in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches dann abfiltrirt und ausgewaschen wird. Auf diese Weise wird alles Bleioxyd in Superoxyd verwandelt, und es entsteht kein Chlorblei, sondern Chlornatrium; Essigsäure und Kohlensäure

*) v. Bibra, vergl. Unters. über d. Gehirn. Mannheim 1854, S. 13 u. 14.

werden frei. Man wägt die Salze im Verhältnifs ihrer Aequivalentgewichte ab, nämlich auf 4 Theile krystallisirtes essigsaures Blei 3 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron; doch thut man gut, von letzterem etwas mehr zu nehmen, um sicher die Bildung von Chlorblei zu verhüten. Von 4 Theilen Bleizucker bekommt man 2¼ Theile Superoxyd, während man aus 4 Mennige nicht ganz 1½ erhält. Das so bereitete Superoxyd wird in schwefligsaurem Gas augenblicklich weifs und darauf glühend, und eignet sich vorzüglich gut zu diesem belehrenden Vorlesungsversuche.

W.

Notiz über den Cuminalkohol.

Auf Veranlassung der von Dr. Limpricht und Dr. List in ihrer Arbeit über das benzoësaure Phänyloxyd *) ausgesprochenen Ansichten in Betreff der Constitution einiger Aldehyde hat Hr. Kraut unter Dr. Limpricht's Leitung zunächst das Cuminol in dieser Richtung untersucht und hat gefunden, dafs es in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gerade auf zerfällt in Cuminsäure und in eine bei ungefähr 245° siedende ölförmige Flüssigkeit, welche, wie die Analysen zeigten, nach der Formel $C^{20}H^{14}O^{2}$ zusammengesetzt ist, demnach als der Alkohol der Cuminsäure betrachtet werden kann. Mit dem näheren Studium dieses Körpers ist Herr Kraut gegenwärtig beschäftigt.

W.

*) Diese Annalen XC, 190.

Ausgegeben den 13. Juli 1854.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



